BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Heumann, Karl,

Die Anilinfarben und ihre Fabrikation

Bd.: 2

1898

Techn. 103 cf-2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11889148-3

Tech.
103 cf

Heumann

<36636622720013
<36636622720013
Bayer. Staatsbibliothek

[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

Tech. 103 cf 8°

DIE

ANILINFARBEN

UND IHRE

FABRIKATION

VON

DR. K. HEUMANN

WEILAND PROFESSOR AM EIDGENÖSSISCHEN POLYTECHNIKUM IN ZÜRICH

ZWEITER THEIL

NACH DES VERFASSERS TODE FORTGESETZT UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. PAUL FRIEDLAENDER

PROFESSOR AM TECHNOLOGISCHEN GEWERBEMUSEUM IN WIEN

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1898

6897

ANKÜNDIGUNG.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Der vorliegende zweite Band des Heumann'schen Werkes „die Anilinfarben und ihre Fabrikation" umfasst die Nitroso- und Nitrofarbstoffe, sowie die technisch wichtigen Naphtalinderivate, die für das Verständniss der in Vorbereitung befindlichen Azofarbstoffe nothwendig erschienen.

Neben der wissenschaftlichen Literatur dieser Capitel ist hierbei wie früher auch die technische vollständig berücksichtigt, die einschlägigen Patente sind wörtlich wiedergegeben und zum ersten Male die wichtigen Patentanmeldungen verarbeitet.

Der Techniker wird daher in dem Werke eine erschöpfende Darstellung des ganzen Gebietes finden.

Da ferner diese Capitel der Farbenchemie technisch nahezu abgeschlossen erscheinen und wichtige Neuerungen nicht mehr zu erwarten sind, konnte das Material wesentlich übersichtlicher dargestellt und kritischer behandelt werden als früher, und die neue Darstellungsform dürfte auch dem Studirenden das Eindringen in diesen Theil der Farbenchemie wesentlich erleichtern.

Braunschweig, im Juni 1898.

Friedrich Vieweg und Sohn.

DIE

ANILINFARBEN

UND IHRE

FABRIKATION

ZWEITER THEIL

DIE

ANILINFARBEN

UND IHRE

FABRIKATION

VON

DR. K. HEUMANN

WEILAND PROFESSOR AM EIDGENÖSSISCHEN POLYTECHNIKUM IN ZÜRICH

ZWEITER THEIL

NACH DES VERFASSERS TODE FORTGESETZT UND HERAUSGEGEBEN

VON

DR. PAUL FRIEDLAENDER

PROFESSOR AM TECHNOLOGISCHEN GEWERBEMUSEUM IN WIEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1898

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

VORWORT.

Am 5. August 1894 beschloss Karl Heumann als Professor am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich ein an Arbeit und Erfolgen reiches Leben im Alter von kaum 43 Jahren.

Zu den Aufgaben, die ihn noch in den letzten Monaten beschäftigten, gehörte die Fortsetzung einer gross angelegten Darstellung der Theerfarbenfabrikation, von welcher ihm leider nur einen Band fertigzustellen vergönnt war. An diesen, der die Fabrikation der Triphenylmethanfarbstoffe behandelt, sollten sich nach seinem Plane zunächst die Nitroso-, Nitro- und Azofarbstoffe anschliessen; die Vorarbeiten waren hierfür bereits weit vorgeschritten, ein grosser Theil des Manuscripts lag abgeschlossen vor und der Druck sollte beginnen, als der Tod seiner ungewöhnlichen Arbeitskraft ein Ziel setzte. Von der Verlagsbuchhandlung Friedr. Vieweg & Sohn mit der Durchsicht des Manuscripts betraut, fand ich den Abschnitt über Nitro- und Nitrosofarbstoffe nahezu druckfertig vor, er bedurfte nur kleiner Ergänzungen und Zusätze und rührt in der vorliegenden Fassung zum grössten Theile von meinem verstorbenen Collegen her.

Das Manuscript der Azofarbenfabrikation bedurfte dagegen einer sehr viel weitergehenden Umgestaltung und Vervollständigung; der Entwurf datirte um einige Jahre zurück, die aber gerade auf diesem Gebiete einen enormen Zuwachs an Material bedingen. Sollte die Anlage des Werkes beibehalten werden, in dem neben den Farbstoffen auch die zu ihrer Darstellung verwandten Zwischenproducte beschrieben sind, so mussten vor Allem zahlreiche inzwischen aufgefundene Naphtalinverbindungen aufgenommen werden, die für die Azofarbenfabrikation von grösster Wichtigkeit geworden sind. Hierdurch hätte dieser Abschnitt der

Theerfarbenfabrikation eine Ausdehnung gewonnen, die die Uebersichtlichkeit wesentlich erschwert hätte, zumal da die betreffenden Naphtalinderivate eine sehr mannigfache Verwendung finden und nicht nur auf einzelne Farbstoffe oder Farbstoffgruppen verarbeitet werden.

Es erschien mir deshalb am zweckmässigsten, der eigentlichen Beschreibung der Azofarbstoffe eine Zusammenstellung der zum Verständniss ihrer Fabrikation unerlässlichen Naphtalinderivate voranzuschicken, und ich glaube mich zu einer solchen um so mehr berechtigt, als dieses Gebiet technisch im Wesentlichen als abgeschlossen betrachtet und die Darstellung technisch wichtiger neuer Verbindungen mit einiger Wahrscheinlichkeit nicht mehr erwartet werden darf.

Entsprechend der Anlage des Heumann'schen Werkes sind auch hier die einschlägigen deutschen Reichspatente wörtlich wiedergegeben. Da aber das Bild der Naphtalinchemie ohne die bisher nicht berücksichtigten Patentanmeldungen, die versagt oder zurückgezogen wurden, ein unvollständiges sein würde, habe ich auch letztere an den betreffenden Stellen auszugsweise aufgenommen. Es war hierbei meine Absicht, für den Farbentechniker eine Zusammenstellung zu geben, die auf möglichste Vollständigkeit Anspruch machen darf, gleichzeitig aber auch dem Studirenden durch eine kritische Behandlung des Materials den Ueberblick dieses wichtigen Abschnittes der Farbenchemie zu erleichtern.

Wien.

P. Friedlaender.

INHALTSVERZEICHNISS.

	Seite
Nitrofarbstoffe	1
Pikrinsäure	2
Phenylbraun	14
Flavaurin	14
Echurin	16
Salicylgelb	17
Victoriagelb	31
Aurotin	32
Palatinorange	35
Martiusgelb	36
Heliochrysin	38
Naphtolgelb S	40
Brillantgelb	46
Croceïngelb	49
Nitronaphtylaminsulfosäuren	52
Nitrodiphenylaminfarbstoffe (Aurantia, Citronin)	55
Nitroso- (Isonitroso-) farbstoffe	60
Nitrosophenole	60
Dinitrosoresorcin	64
Nitrososalicylsäure	67
Nitrosonaphtole (Gambin R und Y)	71
Nitroso- (Dinitroso-) dioxynaphtaline (Dioxin)	74
Nitrosonaphtolsulfosäuren, Naphtolgrün	80
Naphtalinderivate	87
Deutsche Reichspatente, chronologisch zusammengestellt	87—484
Chlornaphtaline	485
Nitro-, Dinitro-, Trinitro- und Tetranitronaphtaline	486
Naphtalinsulfosäuren	489
Nitro- und Dinitronaphtalinsulfosäuren	511
α Naphtylamin	519
α-Naphtylaminsulfosäuren	522
β-Naphtylamin	541
β-Naphtylaminsulfosäuren	543
α-Naphtol	555
α-Naphtolsulfosäuren	556
β-Naphtol	571
β-Naphtolsulfosäuren	573

Seite
Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalinderivate 586
1-2-Derivate . 592
1-3-Derivate . 600
1-4-Derivate . 612
1-5-Derivate . 617
1-6-Derivate . 623
1-7-Derivate . 629
1-8-Derivate . 634
2-3-Derivate . 651
2-6-Derivate . 654
2-7-Derivate . 656
Naphtalintrisubstitutionsproducte 659
Alkylirte Naphtylamin-, Naphtylendiamin- und Amidonaphtolsulfosäuren . 661
Phenylirte Amidonaphtole und Naphtylendiaminsulfosäuren 665
Nitronaphtylamine . 667
Nitronaphtylaminsulfosäuren 668
Chlornaphtolsulfosäure 669
α- und β-Naphtoësäuren 669
Amidonaphtoësäuren . 670
Oxy- und Dioxynaphtoë(sulfo)säuren 673

Verzeichniss der deutschen Reichspatente und Patentanmeldungen . 681

Sachregister . 685

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Nitrofarbstoffe.

Die in diesem Abschnitt zusammengestellten Farbstoffe sind die Nitroderivate einiger aromatischen Verbindungen (meist sauren Charakters), welche an sich farblos sind, d. h. Lichtstrahlen im unsichtbaren Theile des Spectrums absorbiren. Durch den Eintritt der Nitrogruppen erfolgt eine Verschiebung der Absorptionsstreifen, das Derivat erscheint mehr oder weniger gefärbt (vergl. N. W. Hartley, Journ. chem. Soc. **47**, 685; **51**, 152).

Die Intensität der hierbei auftretenden Färbung ist in hohem Grade abhängig von der Stellung der substituirenden Nitrogruppen. Allgemein erscheinen die Orthonitroderivate (bei Phenolen) am stärksten, die Paraderivate am schwächsten gefärbt. So ist o-Nitrophenol intensiv gelb gefärbt, p-Nitrophenol fast farblos. Noch stärker treten die Unterschiede bei den Salzen hervor (o-Nitrophenolkalium roth, p-Nitrophenolkalium schwach gelb), doch liegen vorläufig noch keine zwingenden Gründe vor, diese Differenzen mit H. E. Armstrong (Proc. chem. Soc. 1892, p. 101; vergl. dagegen N. W. Hartley, ibid., S. 188) auf eine verschiedene Constitution der Isomeren zurückzuführen und etwa nach Analogie der Nitrophenole (s. darunter) chinoide Bindungen anzunehmen (o-Nitrophenol = Chinon-o-nitroxim, $C_6H_4ONO_2H$).

Die Farbstärke einer Verbindung wird durch den Eintritt mehrerer Nitrogruppen meist beträchtlich erhöht.

Die technisch dargestellten Nitrofarbstoffe sind sämmtlich saurer Natur und ausschliesslich für die Woll- und Seidenfärberei bestimmt. Sie leiten sich vorzugsweise von Phenol, Kresol, Naphtol und deren Derivaten ab und nur in wenigen Fällen bilden Basen das Ausgangsmaterial für ihre Darstellung, wie Diphenylamin oder Naphtylaminsulfosäure. Ihre Zahl ist eine verhältnissmässig geringe; die meisten der für Färbereizwecke vorgeschlagenen oder dargestellten Nitroverbindungen haben sich auf die Dauer in der Praxis nicht zu behaupten vermocht.

Ein allgemeines Kennzeichen dieser Farbstoffe ist ihre Fähigkeit, bei raschem Erhitzen zu verpuffen, durch Zinn und Salzsäure zu farblosen Amidoverbindungen reducirt zu werden. In concentrirter Schwefel-

säure lösen sie sich fast durchgängig gelb bis orangegelb. Viele Nitrofarbstoffe schmecken intensiv bitter.

Zu den technisch fabricirten Farbstoffen dieser Gruppe gehören vornehmlich die Nitroderivate des Phenols und seiner Substitutionsproducte: Pikrinsäure (Trinitrophenol), Flavaurin (Dinitrophenolsulfosäure), Victoriagelb (Dinitrokresole), Salicylgelb und Salicylorange (Nitro- und Dinitrobromsalicylsäure), Aurotin (Tetranitrophenolphtaleïn), Palatinorange (Tetranitrodiphenol), denen sich einige hiermit nahe verwandte Substanzen, wie Echurin, Phenylbraun, Pikrocyaminsäure, anschliessen; ferner einige Nitroderivate der Naphtalinreihe: Martiusgelb (Dinitro-α-naphtol), Naphtolgelb S und RS (Dinitro-α-naphtolsulfosäuren), Heliochrysin (Tetranitro-α-naphtol), Croceïngelb (Dinitro-β-naphtolsulfosäure) und einige Nitronaphtylaminsulfosäuren.

Endlich gehören hierher einige Nitroderivate des Diphenylamins, Dinitrodiphenylaminsulfosäuren, D. R.-P. Nr. 42 276 und Hexanitrodiphenylamin (Aurantia).

Die meisten dieser Verbindungen besitzen gegenwärtig kein technisches Interesse mehr. Von praktischer Wichtigkeit für die Färberei ist in erster Linie Naphtolgelb S.

Pikrinsäure, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (1:2:4:6).

Das Entstehen eines gelben Farbstoffes bei der Behandlung des Indigos mit Salpetersäure wurde bereits im Jahre 1771 von Woulfe beobachtet und somit ist die Pikrinsäure, welche bei dieser Reaction entsteht, wohl der erste künstlich erzeugte organische Farbstoff. Den bitteren Geschmack und die Säurenatur desselben erwähnte 1788 Hausmann [1]) und 1799 fand Welter, dass sich derselbe gelbe Farbstoff auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Seide bildet. Mit der theoretischen Untersuchung der Pikrinsäure beschäftigten sich weiter Dumas [2]), von welchem auch der Name (πικρός = bitter) herrührt, Laurent [3]) u. A.

Pikrinsäure entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol, Phenolsulfosäuren, o- und p-Nitrophenol (m-Nitrophenol und die davon abgeleiteten Dinitrophenole liefern bei der Nitrirung nach Bantlin [4]) eine isomere Pikrinsäure), α- und β-Dinitrophenolen, Salicylsäure, auf die den Phenolrest enthaltenden Azoderivate und viele andere Phenolderivate; ferner auch auf Anilin, auf Indigo, Salicin, Seide, Wolle, Haut, Harze (z. B. Botanybayharz, Aloë etc.) und manche andere, complicirt zusammengesetzte Substanzen, in welchen man deshalb die Anwesenheit von Benzolresten annehmen kann.

[1]) Journ. Phys. 1788. — [2]) Ann. chim. 1834, 9, 80; 1841, 39, 350. — [3]) Ann. chim. 1842, 43, 208, 219. — [4]) Ber. 1875, 8, 22.

Sie entsteht ferner nach P. Hepp[1]) bei der Einwirkung von Ferricyankalium und Soda auf symmetrisches Trinitrobenzol.

Das Ausgangsproduct für die fabrikmässige Darstellung bildet ausschliesslich das Phenol, welches zunächst, weil bei seiner directen Nitrirung mit Salpetersäure viel harzige Nebenproducte erhalten werden, in Phenolsulfosäuren übergeführt wird. Letztere gehen bei der Behandlung mit Salpetersäure wesentlich glatter in Pikrinsäure über, wobei ein Ersatz der Sulfogruppen durch Nitrogruppen stattfindet. Die eigenthümliche Reaction steht nicht vereinzelt; auch bei der Darstellung von Martiusgelb und Naphtolgelb S findet der Eintritt von Salpetersäureresten in den α-Naphtolkern leichter statt, wenn sich an den betreffenden Kohlenstoffatomen Sulfo-(oder Nitroso-)gruppen befinden.

Detaillirtere Angaben über die gegenwärtig übliche Ausführung der Nitrirung liegen nicht vor. Die Schilderung der Fabrikation von A. Marzell entspricht nicht mehr ganz den jetzigen Verhältnissen, mangels einer authentischen sei sie hier kurz wiedergegeben (s. u.).

Auch die in den letzten Jahren auf die Darstellung von Pikrinsäure genommenen Patente können nicht den Anspruch machen, ein Bild von den praktisch ausgeführten Methoden zu geben, was sich schon daraus ergiebt, dass sie nach verhältnissmässig kurzem Bestehen wieder erloschen sind. Es gilt dies namentlich von dem Vorschlag von E. de Lom de Berg, D. R.-P. Nr. 51 603, welcher an Stelle von reinem Phenol phenol- und kresolhaltige Theeröle auf Pikrinsäure verarbeiten will. Bei den gegenwärtig sehr hohen Ansprüchen an die Reinheit der Pikrinsäure, bei dem geringen technischen Werth nitrirter Kresole (s. u.) ist das Verfahren nicht concurrenzfähig.

Aehnlichen Inhaltes sind die französischen Patente Nr. 198 374 von P. Magnier und Nr. 196 185 von Guinon Picard und Jay. Unzweckmässig sind auch die Methoden des D. R.-P. Nr. 51 321 (Dr. A. Arche und E. Eisenmann), wonach die der Nitrirung des Phenols vorangehende Sulfurirung bis zur Bildung von Phenoltrisulfosäure getrieben werden soll, die Isolirung intermediär gebildeter Nitrophenolsulfosäuren in D. R.-P. Nr. 67 074 von Dr. H. Köhler und ein Vorschlag von Bonneville (franz. Patent Nr. 21 442) die Nitrirung des Phenols in einer Flüssigkeit vorzunehmen, welche Phenol löst, Pikrinsäure dagegen nicht.

Marzell (Journ. soc. chem. Ind. 1878) beschreibt die Fabrikation in folgender Weise:

Die Sulfurirung des Phenols wird entweder in Steingut (Bonbonnes), in verbleiten Bütten oder in gusseisernen Kesseln ausgeführt. Die zur Nitrirung dienenden Steingutgefässe werden von aussen mit Dampf erwärmt, während man die verbleiten Holzbütten durch Dampfschlangen heizt, welche auf ihrem Boden ruhen. Die Sulfurirung des

[1]) Ber. 1880, 13, 2346.

Phenols geschieht durch Erhitzen eines Gemenges gleicher Theile Phenol mit concentrirter Schwefelsäure, specif. Gew. 1,834 auf 100°. Die Reaction ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe des Productes sich vollständig in Wasser löst. Unverändertes Phenol würde sich durch eine Trübung oder Abscheidung farbloser Oeltröpfchen verrathen. Die Nitrirung wird in Steingutbonbonnes, welche, in zwei Reihen geordnet, in einem Wasserbade stehen, oder in gusseisernen Gefässen ausgeführt; im letzteren Falle darf die Beschickung nicht mit Wasser verdünnt sein (s. u.). Jeder Steinguttopf ist mit einem Deckel versehen, durch welchen zwei Röhren hindurchgehen, von welchen die eine zu einem etwas über den Töpfen herführenden Hauptleitungsrohr führt, durch welches die Phenolsulfosäure eingelassen wird, während die zweite Röhre in ein anderes Hauptrohr mündet, das zur Wegführung der entstandenen Gase und Dämpfe dient. Zunächst wird die Salpetersäure in die Bonbonnes eingelassen, dann langsam durch Hahnstellung regulirt, die mit 2 Thln. Wasser verdünnte Phenolsulfosäure. Hierbei ist es nützlich, die Reaction nicht zu beeilen, denn wenn sie zu lebhaft würde, so entstehen harzige Nebenproducte. Die Hauptreaction vollzieht sich von selbst, ohne dass äussere Erwärmung nöthig wäre, und nur gegen das Ende der Operation wird etwas Dampf in das Wasserbad eingelassen.

Bei Anwendung gusseiserner Gefässe wird die Phenolsulfosäure nicht verdünnt, es ist aber dann fortwährendes Durchrühren der Mischung nöthig, damit die Reaction nicht zu heftig wird. Der in diesem Falle angewendete Apparat ist analog dem Schmelzkessel construirt, welcher bei der Fuchsinfabrikation dient, und ist mit einem durch mechanische Kraft bewegten Rührwerk versehen. In diesem Apparate kann auch die Herstellung der Phenolsulfosäure erfolgen, so dass man nicht genöthigt ist, bei der Nitrirung die Gefässe zu wechseln. In diesem lässt man die Salpetersäure zur Phenolsulfosäure fliessen.

Das Reactionsproduct bildet einen gelben Syrup, welcher beim Erkalten grosse Krystalle absetzt; dieselben werden geschleudert, und dann ein- oder zweimale mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Auspressen löst man sie in schwach angesäuertem kochenden Wasser und lässt dann auskrystallisiren. Statt die freie Pikrinsäure umzukrystallisiren, reinigt man sie häufig, indem man sie in das Natronsalz überführt. Die Herstellung des Kalisalzes erlaubt zwar eine vollkommenere Reinigung der Säure, weil es schwer löslich ist, und sich besser von harzigen Substanzen trennen lässt, doch hat das Kalisalz die unangenehme Eigenschaft, sich aus der kochenden Lösung beim Abkühlen mit ausserordentlicher Raschheit abzuscheiden, so dass die Filtration sehr erschwert wird. Alle Mittel, diesem Uebelstande abzuhelfen, haben kein günstiges Resultat gegeben.

Zur Ueberführung der rohen Pikrinsäure in das Natronsalz sättigt man ihre Lösung zunächst nur theilweise mit Soda, und filtrirt die

ungelöst gebliebenen harzigen Nebenproducte ab. Zu dem Filtrat wird ein Ueberschuss von Natriumcarbonat gefügt, worauf sich das Natriumpikrat fast in theoretischer Ausbeute abscheidet. Man sammelt es auf einem Filter, presst aus, wäscht mit kaltem Wasser. Zur Zerlegung mit Schwefelsäure wird das Pikrinsäurenatrium in kochendem Wasser gelöst und durch jene Säure zersetzt. Hierbei scheidet sich Pikrinsäure vollständig ab, während saures Natriumsulfat in Lösung geht.

Viele Versuche, zur Reinigung der Pikrinsäure Kalk statt Soda zu verwenden, haben kein zufriedenstellendes Resultat geliefert, weil das entstandene basische Kalksalz der Pikrinsäure sehr schwer löslich ist.

Eine Trennung der Pikrinsäure von etwa gebildeter Oxalsäure durch Behandeln mit Solvent Naphta, wie sie in dem französischen Patent Nr. 188 232 beschrieben wird, ist technisch aus naheliegenden Gründen nicht zulässig.

Eigenschaften der Pikrinsäure.

Pikrinsäure bildet, aus Wasser krystallisirt sehr schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen. Aus Aether citronengelbe, rhombische Prismen, die bei 122,5° C. schmelzen, und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Rascher erhitzt, verpuffen sie, doch bei Weitem nicht so heftig, wie die Salze der Pikrinsäure. In heissem Wasser ist die Pikrinsäure sehr erheblich leichter löslich, als in kaltem, wie folgende, von Marchand ausgeführten Bestimmungen zeigen:

1 Thl. Pikrinsäure löst sich bei

5° C.	in 160	Thln.	Wasser
15 „	„ 86	„	„
20 „	„ 81	„	„
22 „	„ 77	„	„
26 „	„ 73	„	„
79 „	„ 26	„	„

In Alkohol und Aether ist sie leichter löslich, Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 Proc. Pikrinsäure. Alle Lösungen besitzen einen äusserst bitteren Geschmack, weshalb Pikrinsäure bisweilen als Ersatz des Hopfens dem Bier zugefügt wurde. Nach Fleck[1]) ertheilen 10 mg Pikrinsäure einem Liter Bier eine unausstehliche Bitterkeit, ohne die Farbe des Bieres erheblich zu verändern. Die Lösung der Pikrinsäure färbt Seide, Wolle und Leder direct gelb. Pikrinsäure ist giftig. Saure Reductionsmittel — Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, Jodwasserstoff reduciren sie zu Triamidophenol, dessen Amidogruppen dieselbe Stellung zum Hydroxyl, wie die NO_2-Gruppen der Pikrinsäure einnehmen. Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure

[1]) Chem.-Zeitung 1880, S. 470.

wird die Flüssigkeit erst rothbraun, dann farblos, ein Beweis, dass die Nitrogruppen nicht gleichzeitig amidirt werden, sondern eine nach der anderen. Charakteristisch für das entstandene Triamidophenol ist die blaue Farbe, welche die Lösung eines salzsauren Salzes auf Zusatz von Fe_2Cl_6 annimmt. (Bildung von salzsaurem Amidodiimidophenol.)

Alkoholisches Schwefelammon reducirt Pikrinsäure nur zu Pikroaminsäure (Dinitroamidophenol), welches als Ammonsalz die Flüssigkeit braunroth färbt. Bei Anwendung von wässerigem Schwefelammon geht die Reaction noch einen Schritt weiter, und es entsteht Nitrodiamidophenol. Besonders charakteristisch ist für Pikrinsäure auch das Auftreten einer bräunlich blutrothen Färbung, wenn man ihre Lösung mit Cyankalium auf etwa 60° erwärmt (Pikrocyaminsäure, Isopurpursäure). Mit Naphtalin und zahlreichen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, mit einigen Phenolen und Ketonen (R. v. Gödicke, Ber. **26**, 3043), dagegen nicht mit Terpenen (W. Tilden und M. Forster, Journ. chem. Soc. 1893, p. 1388) verbindet sich die Pikrinsäure zu schön krystallisirenden Körpern, welche meist auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff 1 Mol. Pikrinsäure enthalten und zum Theil schon durch Alkohol, alle aber durch Ammoniak wieder in die Componenten gespalten werden (Fritzsche, J. pr. Ch. 1858, **73**, 282; Berthelot, Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 211; Liebermann-Palm, Berliner Ber. 1875, **8**, 377).

Zur Erkennung der Pikrinsäure dient ihre Fähigkeit, bei Gegenwart einer freien Säure Seide oder Wolle gelb zu färben, die Bildung von Pikrocyaminsäure mit Cyankalium, die Löslichkeit in Alkalilaugen und Schwerlöslichkeit des K-Salzes, sowie der Schmelzpunkt von 122,5° C. Als ein besonders empfindliches Reagens auf Pikrinsäure empfahl Lea (Jahresber. 1861, S. 636) eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung, mit welcher Pikrinsäure noch bei 5000facher Verdünnung einen Niederschlag giebt. Phenylirte Guanidine liefern mit Pikrinsäure noch in Verdünnung von 1 : 22000 Niederschläge (Prelinger, Monatsh. f. Chem. **13**, 92).

Aether und Salze der Pikrinsäure.

Die Pikrinsäure ist eine starke einbasische Säure und bildet zum Theil gut krystallisirende Salze. Ihre Lösung in Alkalilaugen ist intensiver gelb gefärbt, als die Lösung der Pikrinsäure in Wasser. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, zersetzt sie sich auffallender Weise unter Bildung von Ammoniak und Cyankalium. Manche Pikrate werden in der Feuerwerkerei und Sprengtechnik verwendet. Hinsichtlich der Handhabung und des Transportes sind sie bei Weitem gefährlicher, als die Säure selbst.

Kaliumsalz, $C_6H_4(NO_2)_3OK$, gelbe glänzende Nadeln des rhombischen Systems. Nach Post und Mehrtens (Ber. **8**, 1552) löst sich 1 Thl. des Salzes in 340,46 Thln. Wasser von 6°,

und in 228,17 Thln. Wasser von 15°. Nach Frisch (Jahresber. f. Chemie 1867, S. 622) löst es sich in 1138 Thln. 90 proc. Alkohol bei 0°, und in 735,6 Thln. bei 20°. Beim Erhitzen oder durch einen Schlag explodirt es aufs Heftigste.

Natronsalz. Nach Liebig erfordert es zur Lösung 10 bis 14 Thle. Wasser von 15°.

Ammonsalz. Hellgelb, in Wasser leicht löslich, rhombische Plättchen. Findet in der Feuerwerkerei und Sprengtechnik Verwendung.

Prüfung der Pikrinsäure auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

Das Handelsproduct enthält oft Nebenproducte der Fabrikation in mehr oder weniger grosser Menge, insbesonders harzige Substanzen, Oxalsäure, Salpeter, Glaubersalz. Verfälscht wird sie öfters mit Natriumsulfat, Oxalsäure und Zucker.

Nach Marzell ermittelt man die Beimengungen in folgender Weise:

1. Harzige Stoffe. Die zu prüfende Pikrinsäure löst man in dem 60 fachen Gewicht kochenden Wassers, welches man mit Schwefelsäure schwach angesäuert hatte. Die harzige Substanz bleibt ungelöst und kann auf einem gewogenen Filter gesammelt werden.

2. Oxalsäure. Eine geringe Menge kann von der Fabrikation her beigemengt sein, wenn die Nitrirung zu stürmisch verlief. Oft wird aber Oxalsäure als Verfälschungsmittel absichtlich zugesetzt. Zum Nachweis derselben löst man eine Probe in kochendem Wasser, fügt Ammoniak und einige Tropfen Chlorcalcium zu; bei Anwesenheit von Oxalsäure scheidet sich ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat aus, welcher gewogen wird. Mitunter gelingt es, bei der Prüfung unter dem Mikroskop die farblosen prismatischen Krystalle der Oxalsäure von den gelben Blättchen der Pikrinsäure zu unterscheiden.

3. Salpeter. 5 g Pikrinsäure werden mit 50 ccm absolutem Alkohol erwärmt, die Flüssigkeit filtrirt, und der auf dem Filter bleibende Rückstand mit absolutem Alkohol gewaschen, bis letzterer farblos abläuft. Filter nebst Inhalt werden bei 100° getrocknet und gewogen, worauf man die erhaltene Substanz durch Lösen in Wasser und Prüfen auf Salpetersäure und Kalium als Salpeter identificirt.

4. Glaubersalz. Die Prüfung wird in analoger Weise, wie bei Salpeter, ausgeführt. Die Bestimmung des Productes als Glaubersalz erfolgt durch Chlorbaryum.

5. Zucker. Die Pikrinsäureprobe wird in Wasser gelöst und mit Pottasche genau neutralisirt; hierauf verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt den Rückstand nochmals mit Alkohol, welcher den Zucker auflöst. Man filtrirt ab und verjagt den

Alkohol am Wasserbade. Die Natur des Rückstandes ist durch die gewöhnliche Prüfung auf Zucker festzustellen.

Nr. 51321. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure.

Dr. Alto Arche in Wien und Ernst Eisenmann in Berlin.

Vom 8. Mai 1889 ab.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure unter Vermeidung der Anwendung von concentrirter Salpetersäure.

Pikrinsäure wurde bis jetzt dargestellt, indem man reine Carbolsäure unter Zuhülfenahme lange andauernder höherer Temperatur der Einwirkung von hochconcentrirter Salpetersäure aussetzte.

Dieses Verfahren leidet nun an mannigfachen Uebelständen. Die starke Salpetersäure wirkt bei der hohen Temperatur nicht nur nitrirend, sondern auch oxydirend auf Phenol, so dass die Ausbeute an Pikrinsäure nie mehr als 120 bis 130 Proc. betrug; ausserdem wirkten die nitrosen Gase bezw. Dämpfe gesundheitsschädlich und stark belästigend.

Diesen Uebelständen abzuhelfen, ist nun der Zweck der vorliegenden Erfindung, nach welcher die Anwendung freier Salpetersäure dadurch vermieden werden soll, dass man das Phenol erst in Phenoltrisulfonsäure umwandelt und diese dann mit Hülfe von Natriumnitrat in Pikrinsäure und Natriumbisulfat umsetzt.

Die Phenoltrisulfosäure stellt man vortheilhaft dar, indem man Carbolsäure mit zweckmässig über die theoretische Menge Pyroschwefelsäure in geschlossenen bleiernen oder nur mit Blei ausgekleideten Gefässen auf etwa 100 bis 110° erhitzt.

Diese Phenoltrisulfosäure wird alsdann mit der entsprechenden, aus den nachfolgenden Reactionsgleichungen zu berechnenden Menge Natronsalpeter versetzt, wonach bei höchstens 100° C. die Umsetzung der Sulfosäure in Pikrinsäure unter Natriumbisulfatbildung glatt von statten geht. Aus nachstehenden, die beiden Processe veranschaulichenden Gleichungen kann man, unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades der anzuwendenden Materialien, die Mengen des in Benutzung zu nehmenden Phenols (Carbolsäure) und Natronsalpeters berechnen:

$$C_6H_5OH + 3\,H_2SO_4 = C_6H_2(SO_3H)_3OH + 3\,H_2O,$$

$$C_6H_2(SO_3H)_3OH + 3\,NaNO_3 = C_6H_2(NO_2)_3OH + 3\,NaHSO_4.$$

Zur Umwandlung der Phenoltrisulfosäure in Pikrinsäure bedarf es also lediglich des Zusatzes von Salpeter ohne Anwendung von Schwefelsäure, und wird auf solche Weise die Bildung und das Vorhandensein freier Salpetersäure ausgeschlossen und somit deren oxydirende Wirkung vermieden. Ausserdem erzielt man eine bedeutend höhere Ausbeute

an Pikrinsäure, als nach dem bekannten Salpetersäureverfahren; man gewinnt nämlich ungefähr 180 Proc. rohe Pikrinsäure, welche bei richtig geleiteter Reinigung eine etwa 150 bis 155 Proc. betragende Menge reiner Pikrinsäure ergiebt.

Patentanspruch: Herstellung von Pikrinsäure aus Carbolsäure durch Ueberführung der letzteren zweckmässig mittelst Pyroschwefelsäure in Phenoltrisulfosäure und Umsetzung dieser mit Natronsalpeter in Pikrinsäure, so dass jeder weitere Zusatz von Salpetersäure unnöthig wird.

Nr. 51603. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Pikrinsäure aus rohen Phenolen.

Emile de Lom de Berg in Brüssel.

Vom 9. Juni 1889 ab.

Bisher war es nicht möglich, aus rohen Phenolen eine reine Pikrinsäure zu gewinnen; man bedurfte dazu reiner Ausgangsmaterialien. In Folge dessen konnte man bisher die Pikrinsäure nur zu einem verhältnissmässig hohen Preise liefern.

Anstatt reines und krystallisirtes Phenol anzuwenden, gebraucht der Erfinder rohe Phenole, welche nur einen gewissen Gehalt an krystallisirbarem Phenol besitzen. Bei den bisher angestellten Versuchen, unreine Phenole zu nitriren, erhielt man ein Gemisch von Nitrophenol, Nitrokresol und Kohlenwasserstoff. Die Trennung der einzelnen Substanzen von einander ist theuer, schwierig und fast immer unsicher.

Das neue Verfahren nun beruht auf folgenden Beobachtungen:

1. Die Nitrirung des Phenols lässt sich viel leichter ausführen unter Anwendung des sulfurirten Productes als unter Anwendung des Productes an sich.

2. Die Sulfosäure des krystallisirbaren Phenols bildet sich viel leichter als die Sulfosäure des Kresols und der anderen im rohen Phenol enthaltenen Producte.

3. Indem man die Nitrirung ausführt, entweder mit einer zu diesem Zwecke unzureichenden Menge Säure, oder indem man die Temperatur regulirt, kann man die verunreinigenden Producte zuerst nitriren, während sich die Phenole erst später umwandeln; die NO_2-Gruppe lagert sich mit Vorliebe an die nicht krystallisirbaren Theile an.

Unter Zugrundelegung dieser Beobachtungen ist es dem Erfinder gelungen, Pikrinsäure aus rohem Phenol nach zwei verschiedenen Methoden darzustellen.

I. Methode.

Das rohe Phenol wird zu einer dem Gehalt desselben an krystallisirbarem Phenol entsprechenden Menge Schwefelsäure zugefügt, das

Gemisch in öligem Zustande in Wasser gegossen, in welchem die Phenolsulfosäure sich löst, während die anderen Producte sich in Gestalt eines Oeles abscheiden. Man entfernt diese letzteren durch Decantation.

Die saure Flüssigkeit wird hierauf mit einer zur Umwandlung der Sulfosäure in Trinitrophenole, Pikrinsäure etc. nöthigen Menge Salpetersäure (oder salpetersaurem Salz und Schwefelsäure) behandelt. Während dieser Behandlung wird diejenige Menge Kresol, welche etwa durch die Decantation nicht entfernt worden sein sollte, fast gar nicht von der Salpetersäure angegriffen.

Nachdem die Einwirkung beendigt ist, wird das Ganze bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, dann fügt man noch etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu zur Bildung von Kresolsulfosäure, für den Fall, dass noch etwas Kresol zurückgeblieben sein sollte. Hierauf giesst man das Ganze in Wasser und trennt so die in Wasser wenig lösliche Pikrinsäure von der leicht löslichen Kresolsulfosäure, welche in Lösung verbleibt.

Die so erhaltene Pikrinsäure wird nochmals in Wasser gelöst und umkrystallisirt.

Beispiel: Zu 100 kg rohem Theeröl, welches 60 Proc. krystallisirtes Phenol enthält, fügt man 65 kg Schwefelsäure von 66° B. zu, unter Vermeidung einer Temperatursteigerung. Hierauf lässt man abkühlen, bis die Temperatur 30° C. nicht mehr übersteigt; auf diese Weise wird nur das Phenol sulfurirt. Nach Verlauf von drei Stunden setzt man 50 Liter Wasser unter gelindem Umrühren zu und lässt das Product einige Stunden ruhig stehen. Alle unreinen Substanzen steigen mit dem Kresol an die Oberfläche, während man die wasserhaltige Phenolsulfosäure, welche viel schwerer ist, darunter abfliessen lässt und auf eine der beschriebenen Methoden nitrirt.

II. Methode.

Man behandelt das rohe Phenol mit einem grossen Ueberschuss an Schwefelsäure, um die Sulfosäuren zu erhalten, welche in Wasser gelöst und mit einem der beiden unter der Beobachtung 3 oben angeführten Mittel behandelt werden. In der nach der ersten Phase der Nitrirung wieder erkalteten Lösung hat sich eine aus Nitrokresol bestehende Schicht gebildet. Man trennt dieselbe durch Decantation und kann daraus, indem man sie für sich nitrirt, weiterhin Trinitrokresol gewinnen.

Hierauf behandelt man die Flüssigkeit mit der übrig gebliebenen Salpetersäure (oder salpetersaurem Salz und Schwefelsäure), als wenn man eine Lösung von reinem Phenol angewendet hätte, und erhält dann als Endproduct reine Pikrinsäure, frei von jeder fremden Substanz.

Beispiel: 100 kg rohes Theeröl mit etwa 60 Proc. krystallisirtem Phenol werden mit ungefähr der vierfachen Gewichtsmenge eines Gemisches von rauchender und englischer Schwefelsäure zwei bis drei

Stunden lang auf ungefähr 50 bis 60° C. erwärmt. Hierauf lässt man das Reactionsproduct wieder auf die gewöhnliche Temperatur abkühlen und verdünnt dasselbe mit etwa 50 Liter Wasser, worin sich die erhaltenen Sulfosäuren lösen, während nach mehrstündigem Stehen die Unreinigkeiten und nicht sulfurirten Phenolreste an die Oberfläche steigen. Man decantirt hierauf die Lösung der Phenol- und Kresolsulfosäuren möglichst sorgfältig ab, dampft dieselbe bis zur Syrupsconsistenz ein und nitrirt dieselben, indem man entweder

1. dem erhaltenen Gemisch zunächst nur einen dem Gehalt des rohen Theeröles an Kresol entsprechenden Theil concentrirter Salpetersäure zur vorhergehenden Nitrirung des Kresols, sowie der übrigen noch vorhandenen Unreinigkeiten des Theeröles unter mässigem Erwärmen hinzufügt und dann nach dem Wiedererkalten die ölige Schicht von Nitrokresol u. s. w. durch Decantation entfernt, worauf zu der noch vorhandenen Phenolsulfosäurelösung der übrige Theil der berechneten Salpetersäuremenge hinzugebracht wird, wodurch Pikrinsäure gebildet wird, welche sich aus der Lösung krystallinisch ausscheidet, oder aber man verfährt

2. so, dass man das, wie oben beschrieben, erhaltene Gemisch der Sulfosäuren in Syrupsconsistenz direct mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure behandelt und nach beendeter Reaction den aus einer Mischung von Trinitrokresol und Trinitrophenol bestehenden Kuchen aus der Lösung entfernt und ihn dann in mit 12 Proc. Schwefelsäure versetztem Wasser einer Temperatur von 90 bis 100° C. aussetzt. Die Pikrinsäure bleibt dabei fest, selbst beim Erhitzen über die angegebene Temperatur hinaus. Das Trinitrokresol dagegen geht schon bei 75° in einen ölartigen Zustand über und kann so von der festen Pikrinsäure leicht getrennt werden.

Durch den Zusatz der Schwefelsäure wird die Löslichkeit der nitrirten Phenole in Wasser wesentlich vermindert, und ist es aus diesem Grunde rathsam, sich immer des schon gesättigten Wassers zu bedienen, um die weitere Löslichkeit der genannten Körper gleich Null zu machen.

Patentansprüche: Bei dem Verfahren zur Darstellung reiner, von jeder fremden Substanz freien Pikrinsäure:

1. Die Behandlung der rohen Phenole mit Schwefelsäure in zwei von einander getrennten Perioden, indem man das erste Product der Einwirkung der Schwefelsäure durch Lösen in Wasser von den übrigen verunreinigenden Körpern trennt, die in wässeriger Lösung erhaltene Phenolsulfosäure nitrirt, wobei etwa noch vorhandenes Kresol unverändert bleibt, das dann, nach dem Eindampfen der Reactionsflüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz, durch nochmaliges Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in Wasser

leicht lösliche Kresolsulfosäure übergeführt und von der erhaltenen Pikrinsäure durch Eingiessen in Wasser getrennt wird.

2. Die Ausführung der Nitrirung der durch Behandeln mit überschüssiger Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäuren der rohen Phenole:

 a) in zwei von einander getrennten Perioden, indem sich bei der Behandlung derselben mit einer zur vollständigen Nitrirung unzureichenden Menge Salpetersäure (oder mit salpetersauren Salzen und Schwefelsäure) zunächst die verunreinigenden Substanzen (Kresol u. s. w.) nitriren lassen, die sich in Gestalt einer öligen Schicht absetzen und durch Decantiren getrennt werden können, worauf dann durch nochmaliges Nitriren die Phenolsulfosäure in Trinitrophenol (Pikrinsäure) umgewandelt wird, oder

 b) indem man das Gemisch der Sulfosäuren des Phenols und Kresols sogleich mit der Gesammtmenge der zu ihrer Umwandlung in Trinitrophenol und Trinitrokresol nöthigen Menge concentrirter Salpetersäure versetzt und die dadurch entstandenen Körper unter Zuhülfenahme der Verschiedenheit ihrer Schmelzpunkte von einander trennt.

3. Die Gewinnung von Trinitrokresol als Nebenproduct bei der Darstellung reiner Pikrinsäure mit unreinem Phenol, wie aus 2. ersichtlich.

Nr. 67074. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure.

Dr. Hugo Köhler in Breslau.

Vom 15. August 1891 ab. Erloschen December 1893.

In Phenol lassen sich bei Gegenwart von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure oder anderen Condensationsmitteln drei Wasserstoffatome nach einander durch Sulfo- und Nitrogruppen ersetzen. Man erhält auf diese Weise quantitativ o-Nitrophenol-p-sulfosäure, p-Nitrophenol-o-sulfosäure, Dinitrophenol-o- und -p-sulfosäure und Nitrophenoldisulfosäure. Geht man von der o-Phenolsulfosäure aus, so bekommt man in Folge theilweiser Umlagerung der Sulfogruppe Gemische von Nitroverbindungen der o- und p-Phenolsulfosäure.

Die Darstellung dieser Körper soll durch die folgenden Beispiele erläutert werden:

Beispiel I.

Darstellung von Dinitrophenol-p-sulfosäure.

100 Thle. Phenol werden durch Erwärmen in 1000 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 80° in Phenolsulfosäure übergeführt. Hierauf wird diese nach einander in Nitro- und Dinitrophenolsulfosäure um-

gewandelt, indem man in die anfangs gekühlte Lösung 192 Thle. (2 Mol.) trockenen, gepulverten Chilisalpeter in kleinen Portionen einträgt. Hierbei lässt man allmählich die Temperatur bis 100° steigen.

Wenn Alles gelöst ist, wird langsam auf 140° erhitzt. Jetzt verdünnt man mit Wasser und giebt zu der heissen Lösung Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction. Durch Filtriren wird die Lösung des Kalksalzes der Sulfosäure vom Gyps getrennt, eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Dinitrophenolsulfosäure ausscheidet.

Beispiel II.

Darstellung von Nitrophenoldisulfosäure.

100 Thle. Phenol in 1000 Thln. concentrirter Schwefelsäure werden durch zweistündiges Erhitzen auf 160 bis 170° in Phenoldisulfosäure und darauf durch Eintragen von 96 Thln. (1 Mol.) gepulvertem, trockenem Chilisalpeter und Erhitzen auf 140° in Nitrophenoldisulfosäure übergeführt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und scheidet die Nitrophenoldisulfosäure in derselben Weise mittelst des Kalksalzes ab, wie die Dinitrosulfosäure.

In ähnlicher Weise lassen sich die übrigen nitrirten Phenolsulfosäuren darstellen. Jene dreifach substituirten Phenole geben beim Erhitzen mit Salpetersäure Pikrinsäure. Um die Umsetzung zu einer vollständigen zu machen, ist ein grösserer Ueberschuss von starker Salpetersäure erforderlich. Dieser Ueberschuss kann bedeutend verringert werden durch Zusatz einer grösseren Quantität Schwefelsäure von geeigneter Concentration.

Im Folgenden beschreibe ich an zwei Beispielen die Darstellung der Pikrinsäure.

Beispiel III.

100 Thle. Phenol werden nach dem in Beispiel I gegebenen Verfahren in Dinitrophenolsulfosäure übergeführt, darauf mit 320 Thln. Wasser verdünnt und in die noch 80 bis 90° heisse Lösung 148 Thle. Chilisalpeter eingetragen. Alsdann wird in ca. 2 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man die Schwefelsäure von der Pikrinsäure und dem ausgeschiedenen Natriumbisulfat und laugt letzteres mit Wasser aus.

Beispiel IV.

Phenol wird, wie in Beispiel II beschrieben, in Nitrophenoldisulfosäure übergeführt. Zu der Lösung setzt man 320 Thle. Wasser und bei 80 bis 90° C. 244 Thle. Chilisalpeter. Indem man darauf die Temperatur in ca. 2 Stunden auf 140° steigert, wird die Nitrophenoldisulfosäure in Pikrinsäure übergeführt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von einfach bezw. zweifach nitrirten Phenolsulfosäuren, darin bestehend, dass man Phenolsulfosäure bezw. Phenoldisulfosäure bei Gegenwart des vier- bis sechsfachen Gewichts concentrirter Schwefelsäure mit Salpeter behandelt.
2. Ueberführung der nach dem durch den Anspruch 1 geschützten Verfahren hergestellten einfach bezw. zweifach nitrirten Phenolsulfosäuren in Pikrinsäure durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure bezw. Salpeterschwefelsäure.

Phenylbraun, Flavaurin, Echurin, Salicylgelb, Salicylorange, Grénat soluble.

Diese gegenwärtig nicht mehr fabricirten Farbstoffe schliessen sich der Pikrinsäure an, insofern sie ebenfalls Nitroderivate des Phenols darstellen oder aus solchen erhalten wurden.

Phenylbraun (Rotheïn, Phénicienne, Phenicin) wurde ein von Roth (Wagner's Jahresbericht 1864, S. 540; 1865, S. 613) durch Nitriren von roher Carbolsäure dargestellter Farbstoff genannt, der namentlich zum Lederfärben Verwendung fand. Nach einer Untersuchung von Bolley (Ber. 1869, 2, 551) bestand das ein braunes Pulver bildende Handelsproduct aus einem Gemenge von Dinitrophenol (Kresol?) und einem braunen, in Wasser unlöslichen, in Essigsäure, Alkalilaugen und Alkohol löslichen Körper.

Als Darstellungsmethode gab Benedict (Die künstlichen Farbstoffe, Cassel 1883) folgende an: 1 Thl. Phenol wird unter Abkühlung allmählich mit 10 bis 12 Thln. einer Mischung von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure, specif. Gew. 1,35, versetzt; das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, wobei sich der Farbstoff abscheidet.

Flavaurin, $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}ONa\\SO_2.ONa\end{cases}$. Gelbe Farbstoffe dieser Formel entstehen nach dem Patent der Leipziger Anilinfarbenfabrik Beyer und Kegel (D. R.-P. Nr. 27 271 vom 8. Juni 1883) sowohl durch Erhitzen von Mononitrophenol-p-sulfosäure, als auch von Mononitrophenol-o-sulfosäure oder Phenoldisulfosäure mit verdünnter Salpetersäure. Als Nebenproduct bildet sich etwas Dinitrophenol. Je nach der Stellung der Sulfogruppe im Molecül werden natürlich in ihren Eigenschaften etwas verschiedene Producte erhalten. So ist das Kaliumsalz der Dinitrophenolorthosulfosäure leichter löslich als dasjenige der Parasulfosäure.

Das Flavaurin kam als gelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver in den Handel.

Reactionen: Salzsäure ertheilt der wässerigen Lösung eine weinrothe Farbe.

Natronlauge ebenfalls, doch dunkler.

Zinkstaub und Natronlauge färben zunächst braun, dann tritt, besonders beim Erhitzen unter Bildung einer Amidoverbindung, vollständige Entfärbung ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst weinroth; Wasserzusatz giebt eine farblose Lösung.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, nämlich der Dinitrophenol-para- bezw. -orthosulfosäure.

Leipziger Anilinfabrik, Beyer und Kegel in Lindenau-Leipzig.

D. R.-P. Nr. 27271 vom 8. Juni 1883 ab.

Kocht man das in bekannter Weise aus phenolparasulfosaurem Kali erhaltene mononitrophenolparasulfosaure Kali bis zur aufhörenden Gasentwickelung mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man ein nitrosulfosaures Salz, das in saurer Lösung intensiv gelb färbt. Die Reaction verläuft dabei im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_3(OH)(SO_3K)(NO_2) + NO_3H = H_2O + C_6H_2(OH)(SO_3K)(NO_2)_2.$$

Denselben Farbstoff erhält man auch beim Kochen von phenolparasulfosaurem Kali mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure bis zum Aufhören der Gasentwickelung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(OH)(SO_3K) + 2NO_3H = 2H_2O + C_6H_2(OH)(SO_3K)(NO_2)_2.$$

Phenolorthosulfosaures bezw. mononitrophenolorthosulfosaures Kali liefert bei gleicher Behandlung einen isomeren, ziemlich ebenso färbenden Farbstoff, welcher jedoch leichter im Wasser löslich ist.

Denselben Farbstoff erhält man aus phenoldisulfosaurem Kali beim Kochen mit mässig verdünnter Salpetersäure.

An Stelle der oben angeführten Kalisalze kann man auch sämmtliche andere Salze obiger Phenolsulfosäuren, wie Natron-, Magnesia-, Kalk- etc. Salze anwenden; an Stelle der freien Salpetersäure kann selbstverständlich auch ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure treten, endlich können obige Phenolsulfosäuren ungetrennt einzeln oder mit einander gemischt verwendet werden, um obige Farbstoffe zu erzielen.

Statt mit verdünnter Salpetersäure zu kochen, kann man die Phenolsulfosäuren bezw. ihre Salze mit stärkerer Salpetersäure bezw. einem Salpetersäuregemisch digeriren und dann erst zur Vollendung der Reaction höher erhitzen.

Da Diazobenzolparasulfosäure beim Kochen mit Wasser in Phenolparasulfosäure übergeht, so liefert sie beim Kochen mit Salpetersäure und Wasser selbstverständlich denselben Farbstoff wie Phenolparasulfosäure, die von der gewöhnlichen Anilindisulfosäure sich ableitende Diazobenzoldisulfosäure denselben Farbstoff wie Phenoldisulfosäure.

Beispiele: 100 kg mononitrophenolparasulfosaures Kali werden mit einem Gemisch von 100 kg Salpeter, 100 kg Schwefelsäure und 500 Liter Wasser bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht und heiss filtrirt; der Farbstoff wird durch Auskrystallisation gewonnen. Oder 100 kg phenolparasulfosaures Kali werden mit 168 kg Salpeter, 200 kg Schwefelsäure und 500 Liter Wasser wie oben behandelt.

Stellt man nach obigen Beispielen an Stelle des dinitrophenolparasulfosauren Kalis das dinitrophenolorthosulfosaure Kali dar, so krystallisirt dasselbe beim Erkalten, weil es viel leichter löslich ist, weniger vollständig heraus.

Der in Lösung verbleibende Rest wird deshalb durch Eindampfen nach theilweiser Neutralisation oder durch Ausfällung der Schwefelsäure mit überschüssigem Chlorbaryum durch Zusatz von Natronlauge als schwer lösliches, basisches Barytsalz gewonnen, das durch Umsetzung mit Kalium- oder Natriumsulfat in die entsprechenden Alkalisalze übergeführt wird.

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung von Dinitrophenolparasulfosäure und Dinitrophenolorthosulfosäure:

1. durch Behandeln von Phenolparasulfosäure, Phenolorthosulfosäure, Phenol-Alphadisulfosäure als solche in Form ihrer Salze mit verdünnter Salpetersäure oder Salpeter und Schwefelsäure in der Wärme;
2. durch Behandeln von Mononitrophenolparasulfosäure, Mononitrophenolorthosulfosäure oder deren Salze mit kochender verdünnter Salpetersäure oder Salpeter und Schwefelsäure;
3. durch Behandeln von Phenolparasulfosäure, Phenolorthosulfosäure, Phenol-Alphadisulfosäure oder deren Salze mit concentrirter Salpetersäure oder Salpeter und Schwefelsäure in der Kälte.

Echurin. Unter dieser Bezeichnung brachte die Leeds Manufacturing Company in Brooklyn ein Farbstoffgemisch eine Zeit lang in den Handel, welches nach den Angaben des nachstehenden D. R.-P. Nr. 26186 durch Eindampfen von Pikrinsäure, Flavin (Quercitrinextract) und concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade dargestellt wurde (!).

Verfahren zur Herstellung eines gelben Farbstoffes durch Eindampfen eines Gemenges von Flavin, Pikrinsäure und Salpetersäure.

Leeds Manufacturing Company in Brooklyn.

D. R.-P. Nr. 26186 vom 4. April 1883 ab.

Die Erfinder nennen den neuen Farbstoff „Echurin“ und stellen denselben in der Weise her, dass sie 5 Thle. Pikrinsäure mit 3 Thln. Flavin innig mischen, 12 Thle. Salpetersäure von 36° B. zusetzen, das

Ganze bei einer Temperatur nicht über 100° C., also am besten in einem Wasserbade erhitzen und bis zur Trockene eindampfen.

Bei dem Eingiessen der Salpetersäure in das Gemenge von Flavin und Pikrinsäure entwickeln sich unter beträchtlicher Erhöhung der Temperatur dichte Salpetersäuredämpfe, und das Flavin wird dabei nitrirt, während die Pikrinsäure sich später bei dem Nitroflavin ganz unverändert vorfindet. Die neue Farbe besteht daher aus einem innigen Gemenge der Pikrinsäure mit den durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Flavin entstandenen Producten, dem „Nitroflavin“.

Der Grund, weshalb man die ja doch unverändert bleibende Pikrinsäure mit dem Flavin vor dessen Nitrirung, und nicht erst mit dem fertigen Nitroflavin mengt, ist der, weil durch ersteres Verfahren die mechanische Verbindung der Pikrinsäure mit dem Nitroflavin eine weit innigere ist, als durch irgend ein blosses mechanisches Mengen erzielt werden kann, dann aber auch, weil der Farbstoff sich auf diese Weise billiger und leichter herstellen lässt.

Die aus der Einwirkung der Salpetersäure auf das Flavin entstandenen Producte, die wir „Nitroflavin“ nennen, lassen sich schwer beschreiben; sie bestehen aus einer Reihe von Körpern, die einzeln nur sehr schwer chemisch rein ausgeschieden werden können. Oxalsäure und Quercetin lassen sich in denselben nicht nachweisen, ebenso wenig freie Säure, dagegen hat sich eine ganz geringe Menge Pikrinsäure gebildet.

Das Nitroflavin unterscheidet sich von dem Flavin wesentlich durch seine weit grössere Löslichkeit in Wasser, und von der Pikrinsäure dadurch, dass Seide durch Pikrinsäure grünlich-gelb, durch Nitroflavin aber röthlich-gelb gefärbt wird.

Ein inniges, in der beschriebenen Weise hergestelltes Gemenge von Nitroflavin mit Pikrinsäure ergiebt den neuen, „Echurin“ genannten Farbstoff, der zwischen rothgelb und grüngelb die Mitte hält und je nach den gewählten Mengeverhältnissen des Flavins, der Salpetersäure und der Pikrinsäure variirt.

Sollte ein Theil des Flavins nicht in Nitroflavin umgewandelt worden sein, so kann man zum zweiten Male nitriren und wieder abdampfen.

Man erzielt hierdurch sicher eine vollkommene Nitrirung, nur erhält die resultirende Farbe in Folge des grösseren Procentsatzes an Nitroflavin eine etwas andere Nuance.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung eines „Echurin“ genannten Farbstoffes durch Eindampfen eines Gemenges von Flavin, Pikrinsäure und Salpetersäure.

Salicylgelb. Unter diesem Namen brachte die „Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering in Berlin, Farbstoffe in den Handel, welche aus Monobromnitrosalicylsäure resp. deren Natriumsalz

bestanden. D. R.-P. Nr. 15117 vom 10. Dec. 1883 und Nr. 15889 vom 18. März 1881. (Jetzt erloschen.)

Salicylgelb A war die freie Bromnitrosalicylsäure, $C_6H_2BrNO_2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, welche durch Nitriren der Monobromsalicylsäure dargestellt wird. Citronengelbe Schuppen oder gelblich-weisses, in Wasser schwer lösliches, in Alkalien leicht lösliches Pulver. Verpufft nicht beim Erhitzen.

Salicylgelb B. Natriumsalz der Bromnitrosalicylsäure. In heissem Wasser mit hellgelber Farbe löslich. Die Lösung färbt Wolle und Seide (unter Anwendung von Schwefelsäure, Oxalsäure oder Weinsteinpräparat) rein gelb ohne röthlichen Stich.

Die Patentschriften erwähnen noch verschiedene aus Salicylsäure darstellbare gelbe Farbstoffe, zu deren Darstellung zunächst die Salicylsäure durch Schwefelsäuremonohydrat in Sulfosalicylsäure überführt wird. (Das Product enthält eine geringe Menge einer isomeren Monosulfosäure.) Letztere geht bei Behandlung mit Salpetersäure von 1,35 specif. Gew. oder bei Zusatz von Baryumnitrat und Schwefelsäure in Mononitrosulfosalicylsäure über. Die Alkali- und Erdalkalisalze dieser einen zerfliesslichen Syrup bildenden Säure sind in Wasser löslich und ihre Lösungen färben Seide und Wolle direct gelb.

Das Färbevermögen wird bedeutend erhöht, wenn noch Brom in das Molecül der Nitrosulfosalicylsäure eingeführt wird. Bei vorsichtiger Bromirung (s. Patentbeschreibung) entsteht Monobromnitrosulfosalicylsäure, welche in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gelbe Nadeln bildet. Gleichzeitig bilden sich auch zwei isomere Monobromnitrosalicylsäuren. Ihre Salze färben Seide und Wolle gelb. Bei stärkerer Bromirung treten zwei Atome Brom ein, aber zugleich wird die Sulfogruppe abgespalten und es entsteht Dibromnitrosalicylsäure (dunkelgelbe Prismen, Schmelzpunkt 115 bis 116°), deren Salze dunkelgelb färben. Gelbfärbende Bromnitrosalicylsäuren bilden sich auch durch Nitrirung der Bromsalicylsäuren und Bromirung der Orthonitrosalicylsäure.

Sulfosalicylsäure lässt sich durch Bromirung in einen wenig intensiven Farbstoff (gelb?) überführen; mit Phenolen, z. B. Resorcin, geschmolzen liefert sie braunrothe, kräftige Farbstoffe. Wird eine wässerige Lösung der Sulfosalicylsäure mit Diazoamidokörpern erhitzt, so entstehen Farbstofflösungen. Ueber die Natur dieser Producte giebt das Patent keinen Aufschluss; die Einwirkung verläuft aber vermuthlich analog, wie es Heumann und Oeconomides als allgemeine Reaction der Phenole auf Diazoamidokörper nachgewiesen haben (siehe Ber. 1887, 20, 904).

Mit Diazoamidobenzol dürfte unter Abspaltung von Anilin Benzol-

azo-Sulfosalicylsäure, $C_6H_5N = NC_6H_2 \begin{cases} OH \\ COOH \\ SO_3H \end{cases}$, gebildet werden. Das Product soll Seide und Wolle bordeauxroth färben.

Diazoamidometaxylol giebt einen fuchsinroth, und Diazoamidonaphtalin einen blauviolett färbenden, krystallisirbaren Farbstoff.

Ist die oben erwähnte Ansicht über den Verlauf der Reaction richtig, so liessen sich dieselben Azofarbstoffe wohl einfacher durch Zusammenbringen von Sulfosalicylsäure mit Diazobenzolchlorid, Diazoxylol- oder -naphtalinchloridlösungen darstellen, als mit Hülfe der Diazoamidokörper.

Salicylorange, ebenfalls von der oben erwähnten Fabrik eine Zeit lang in den Handel gebracht, war das Natriumsalz der Bromdinitrosalicylsäure, $C_6HBr(NO_2)_2 \begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$.

Zu ihrer Darstellung erzeugt man zunächst Sulfosalicylsäure, $C_6H_3(SO_3H) \begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$, überführt diese in Monobromsulfosalicylsäure und nitrirt diese hierauf mit concentrirter Salpetersäure, wobei gleichzeitig die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe verdrängt wird.

Orangegelbes Pulver; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verpufft beim Erhitzen und färbt Wolle und Seide im neutralen oder schwach alkalischen Bade orangegelb.

Darstellung von Farbstoffen aus Sulfosalicylsäure.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin.

D. R.-P. Nr. 15117 vom 10. December 1883 ab.

I. Sulfosalicylsäure.

Behandelt man Salicylsäure mit Schwefelsäuremonohydrat längere Zeit bei 120°, so erfolgt Auflösung der ersteren unter Bildung von zwei isomeren Sulfosalicylsäuren. Die eine dieser beiden Säuren entsteht hierbei in so überwiegender Menge, dass die Gegenwart der anderen für den Verlauf der nachstehend präcisirten Operationen vollständig vernachlässigt werden kann. Ueber die genaue Trennung beider Säuren mit Hülfe der Kalisalze ist im „Sillim. Americ. Journ.“ Bd. VI, und „Staedel's Jahresbericht“ 1873, S. 327, Näheres angegeben.

Um zu dem für die im Nachstehenden näher bezeichneten Zwecke geeigneten Ausgangsmateriale zu gelangen, neutralisirt man das durch Einwirkung von 1 Mol. Salicylsäure mit etwa 3 Mol. Schwefelsäure entstandene Reactionsproduct mit kohlensaurem Baryt, zersetzt das Barytsalz der Sulfosäure wieder rückwärts mit Schwefelsäure und dampft

das Filtrat, am besten im Vacuum, zum Trocknen ein. Das Product ist dann für alle folgenden Zwecke ohne Weiteres verwendbar.

Die auf diese Weise am leichtesten zu beschaffende Sulfosalicylsäure bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung einer Reihe von Farbstoffen, von denen hauptsächlich der durch Anwendung gelind wirkender Nitrirungsmittel sich bildende Nitrokörper, sowie die durch Einwirkung von Brom auf letzteren entstehenden Derivate in tinctorieller Hinsicht hervorzuheben sind.

II. Nitrosulfosalicylsäure.

Zur Darstellung des Nitroderivates der Sulfosalicylsäure lassen sich alle für die Nitrirung organischer Körper gebräuchlichen Verfahren anwenden, mit Ausnahme desjenigen mit einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und ebensolcher Salpetersäure, dessen Unzuträglichkeiten im Weiteren Erörterung finden.

Als die für die Darstellung des durch sein Färbevermögen sich auszeichnenden Mononitroderivates der Sulfosalicylsäure geeignetste Methode erwies sich die folgende:

Gleiche Gewichtsmengen Sulfosalicylsäure und Salpetersäure von 1,35 specif. Gew. (annähernd entsprechend 1 Mol. Sulfosäure auf 2 Mol. Salpetersäure) werden mit einander vermengt und an einem warmen Orte, dessen Temperatur 40 bis 50° C. beträgt, ca. 30 bis 36 Stunden stehen gelassen und von Zeit zu Zeit zur Unterstützung der Reaction umgerührt.

Die Nitrirung vollendet sich innerhalb dieser Zeit fast vollständig ohne erhebliche Bildung von Nebenproducten. Behufs Isolirung des Nitroderivates versetzt man am besten mit Chlorbaryum im Ueberschuss, wodurch das in kaltem Wasser nur sehr schwer lösliche saure Salz der Nitrosulfosalicylsäure abgeschieden wird. Nach dem Auswaschen desselben mit kaltem Wasser zersetzt man mit Schwefelsäure und filtrirt vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt ab. Durch vorsichtiges Eindampfen des Filtrats kann man die Nitrosulfosalicylsäure als hellgelben, krystallisationsfähigen, mit Wasser sehr leicht zerfliesslichen Syrup erhalten.

In gleicher Weise lassen sich auch salpetersaure Salze, am besten salpetersaurer Baryt (ca. $1^1/_2$ Mol. Salz auf 1 Mol. Sulfosäure), bei Gegenwart der zum Freimachen der Salpetersäure erforderlichen Menge Schwefelsäure anwenden, und zwar erwiesen sich folgende Mengenverhältnisse als die für gedachten Zweck geeignetsten.

118 Thle. Sulfosalicylsäure werden in 90 bis 100 Thln. Wasser gelöst und hierauf mit 27,5 Thln. concentrirter Schwefelsäure vermischt. Dieser Flüssigkeit lässt man ganz allmählich unter Umrühren eine auf 45 bis 50° C. erwärmte Lösung von 71 Thln. salpetersaurem Baryt in 450 Thln. Wasser zufliessen. Nach 30stündigem Stehen der Mischung

an einem warmen Orte wird vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, und aus dem Filtrat in derselben Weise, wie vorhin angegeben, durch Chlorbaryum die Säure als saures Barytsalz abgeschieden, aus dem in bekannter Weise die freie Nitroverbindung durch Schwefelsäure isolirt werden kann.

Beabsichtigt man weniger die Gewinnung der Nitroverbindung selbst, als vielmehr deren Salze, so behandelt man das Reactionsproduct aus Salpetersäure und Sulfosalicylsäure zweckmässig mit kohlensaurem Baryt, erwärmt und stellt die filtrirte Lösung zur Krystallisation bei Seite.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren des in hellgelben Blättchen sich ausscheidenden Barytsalzes erhält man eine von salpetersaurem Baryt befreite Verbindung, die sich dann durch doppelte Umsetzung mit kohlensauren Salzen in die gewünschten Verbindungsformen überführen lässt.

Die Verbindungen der Nitrosulfosalicylsäure mit den Alkalien, mit Ammoniak und den alkalischen Erden sind krystallisirte, gelbe Körper, die die Eigenschaft besitzen, Seide und Wolle direct, d. h. ohne Anwendung von Beize, gelb zu färben. Für Färbereizwecke am besten geeignet sind das Kalk- und das Barytsalz. Das erstere krystallisirt in gelben Nadeln und löst sich ziemlich leicht in Wasser, in Alkohol schwieriger. Das Barytsalz ist in letzterem unlöslich. Forcirt man die Einführung der Nitrogruppe in das Molecül der Sulfosalicylsäure entweder durch Anwendung höherer Temperaturen, als die vorhin bezeichnete, oder durch Ueberschreitung des specifischen Gewichtes der Salpetersäure, oder endlich durch einen allzu grossen Ueberschuss derselben, so treten durch Abspaltung der Sulfogruppe freie Schwefelsäure und Nitrosalicylsäure als hauptsächlichste Reactionsproducte auf, und zwar ist die Menge derselben um so grösser, je weiter man sich von den vorhin präcisirten Reactionsbedingungen entfernt.

Eine ähnliche Wirkung übt ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure aus. Die Nitrirung geht in diesem Falle noch über die Bildung von Nitrosalicylsäure hinaus, insofern höher nitrirte Körper, wahrscheinlich Pikrinsäure, als Hauptproducte auftreten.

III. Monobromnitrosulfosalicylsäure.

Das Färbevermögen der Salze der Nitrosulfosalicylsäure wird durch die Einführung von Brom in das Molecül derselben sowohl hinsichtlich der Intensität, als auch der Ausgiebigkeit bedeutend erhöht. Die Veränderungen in der Zusammensetzung, welche die Nitrosulfosalicylsäure durch Brom erleidet, sind abhängig von den zur Substitution verwendeten Mengen des letzteren. Lässt man nämlich nur zwei Bromatome auf 1 Mol. der Nitrosulfoverbindung einwirken, so findet Sub-

stitution von einem Wasserstoffatom statt, und so entsteht eine einfach bromirte Nitrosulfosalicylsäure, entsprechend der Formel:

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\\SO_3H\\NO_2\end{matrix}\right\} + Br_2 = C_6H_1\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\\SO_3H\\NO_2\\Br\end{matrix}\right\} + HBr.$$

Die Reaction verläuft um so mehr obiger Formel gemäss, je mehr die Anwendung von Wärme vermieden wird, und in je grösserer Verdünnung man das Substituens zur Anwendung bringt. Man verfährt am vortheilhaftesten dabei so, dass man 263 Gew.-Thle. der Nitrosulfosäure mit einer Lösung von 160 Gew.-Thln. Brom in 400 bis 500 Gew.-Thln. Schwefelkohlenstoff bis zur vollständigen Entfärbung des letzteren schüttelt, wobei man Temperaturerhöhungen über 30° C. durch zeitweise Abkühlung des Gefässes mit kaltem Wasser entgegenwirkt. Findet die Einwirkung des Broms bei höheren Temperaturen statt, so findet eine theilweise Abspaltung der Sulfogruppe statt, und man erhält neben freier Schwefelsäure ein Gemenge von Bromnitrosulfosalicylsäure und Bromnitrosalicylsäure. An Stelle einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff lässt sich mit gleichem Erfolge entsprechend starkes Bromwasser anwenden, nur haben die hierbei zu bewältigenden Wassermengen für die weitere Verarbeitung des Productes manchen Uebelstand im Gefolge. Vortheilhafter ist es, wenn man einen mit Bromdämpfen beladenen Luftstrom bis zur Erschöpfung der vorschriftsmässigen Brommenge durch die Lösung der Nitrosulfosalicylsäure hindurchleitet. Nach Beendigung der Bromirung wird das in Lösung befindliche Product mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, erwärmt und dann abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird das Barytsalz der Bromnitrosulfosalicylsäure in rothgelben, in Wasser schwer löslichen Krystallschuppen erhalten, aus denen sich durch Schwefelsäure die freie Bromnitrosulfosalicylsäure darstellen lässt. Sie stellt in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gelbe Nadeln dar, die in hohem Grade saure Eigenschaften besitzen. Von ihren Salzen sind die der Alkalien und des Ammoniaks in Wasser leicht löslich, die der alkalischen Erden in Wasser schwer löslich. Sie haben die Eigenschaft, Wolle und Seide gelb zu färben.

IV. Dibromnitrosalicylsäure.

Wirkt man auf die oben geschilderte Monobromnitrosulfosalicylsäure mit zwei weiteren Bromatomen ein, so verläuft die Reaction in der Weise, dass unter Abspaltung der Sulfogruppe noch ein Bromatom aufgenommen und eine Dibromnitrosalicylsäure gebildet wird. Dieselbe Säure entsteht, wenn man auf Nitrosulfosalicylsäure gleich von Anfang vier Atome Brom einwirken lässt. Beide Vorgänge werden durch nachstehende Formeln veranschaulicht:

$$C_6H_1\left\{\begin{array}{c}OH\\COOH\\SO_3H\\NO_2\\Br\end{array}\right\} + 2\,Br + HOH = C_6H_1\left\{\begin{array}{c}OH\\COOH\\NO_2\\Br\\Br\end{array}\right\} + SO_4H_2 + HBr$$

und

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{c}OH\\COOH\\SO_3H\\NO_2\end{array}\right\} + 4\,Br + HOH = C_6H_1\left\{\begin{array}{c}OH\\COOH\\NO_2\\Br\\Br\end{array}\right\} + 2\,HBr + SO_4H_2.$$

Zur Darstellung dieser Dibromnitrosalicylsäure verfährt man am geeignetsten wie bei der vorigen Darstellungsmethode. Man löst nämlich die erforderliche Brommenge in dem zwei- bis dreifachen Gewicht Schwefelkohlenstoff und schüttelt die verdünnte wässerige Lösung der Nitrosulfosäure so lange damit, bis nur noch schwierig Brom aufgenommen wird. Die vollständige Aufnahme desselben bewerkstelligt man durch gelindes Erwärmen am Rückflusskühler. Nach vollendeter Bromirung destillirt man den Schwefelkohlenstoff ab, wonach das Reactionsproduct als dunkelgelbe Krystallmasse hinterbleibt. In gleicher Weise kann man sich natürlich der anderen gebräuchlichen Methoden der Bromirung behufs Darstellung der Dibromnitrosalicylsäure bedienen. Zur Reindarstellung genügt es, den Körper ein- bis zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren; er stellt dann dunkelgelbe Prismen, zuweilen auch breite Lamellen dar, die in Wasser nur sehr schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 115 und 116°. Die Alkalisalze, namentlich aber das Baryt- und Kalksalz, färben Wolle und Seide dunkelgelb.

V. Bromsulfosalicylsäure.

Bromirt man die Sulfosalicylsäure direct, ohne vorher die Nitrogruppe einzuführen, so gelangt man zu Derivaten, deren Salze zwar auch färbende Eigenschaften besitzen, die aber an Intensität und Ausgiebigkeit weit hinter den vorhergehenden rangiren.

VI. Farbstoffe aus Sulfosalicylsäure und Phenolen bezw. Phenolcarbonsäuren.

Die Sulfosalicylsäure besitzt nicht allein die Eigenthümlichkeit, innerhalb des Rahmens der substitutionsweisen Einführung von Halogenatomen oder anorganischen Gruppen, wie der Nitrogruppe, als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Farbstoffen zu dienen, sondern sie vermag diese Eigenschaft auch organischen Atomcomplexen gegenüber zu bethätigen.

Lässt man auf Sulfosalicylsäure Hydroxylderivate (Phenole), wie Resorcin oder Pyrogallussäure, oder hydroxylirte Carbonsäuren, wie

Trioxybenzoësäure (Gallussäure) unter geeigneten Bedingungen einwirken, so gelangt man zu Farbstoffen, die ebenfalls ein bedeutendes Färbevermögen besitzen.

Erhält man z. B. 2 Mol. Resorcin mit 1 Mol. Sulfosalicylsäure bei einer Temperatur von 180 bis 200^0 so lange im Schmelzen, bis keine Wasserabspaltung mehr stattfindet, nimmt dann das Product mit verdünntem Ammoniak auf und neutralisirt nach dem Abfiltriren mit einer verdünnten Säure, so scheiden sich nach kurzer Zeit braunrothe Flocken aus, die einen bemerkenswerthen Farbstoff repräsentiren. Seine alkalischen Lösungen fluoresciren stark, er selbst färbt, in geeigneter Weise fixirt, die Seiden- und Wollenfaser braunroth. Die aus Gallussäure und Pyrogallussäure auf dieselbe Weise erhaltenen Körper verhalten sich analog.

VII. Azofarbstoffe aus Sulfosalicylsäure.

Anderweitige Versuche mit Sulfosalicylsäure gipfelten in der Ermittelung ihres Verhaltens gegen Diazo- und Diazoamidoverbindungen, sowie Amidoazoverbindungen. Auch hierbei stellte sich das Reactionsvermögen der Sulfosalicylsäure mit genannten Körpern heraus. Untersucht wurden in dieser Richtung das Verhalten gegen Diazoamidobenzol, Metadiazoamidoxylol, Diazoamidonaphtalin, salpetersaures Diazoxylol und Amidoazonaphtalin. 100 Thle. Diazoamidobenzol wurden mit 120 Thln. Sulfosalicylsäure und 1000 Thln. Wasser gelinde gewärmt, nach erfolgter Lösung mit Wasserdampf die flüchtigen Oele abgetrieben und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Der Farbstoff krystallisirt in dunkelrothen, zu Krusten vereinigten Nadeln, welche sich in Wasser mit bordeauxrother Farbe lösen und Seide ebenso färben. 100 Thle. Diazoamidometaxylol wurden mit 90 Thln. Sulfosalicylsäure und 1000 Thln. Wasser gelinde bis zu erfolgter Lösung erwärmt, die flüchtigen Oele abgetrieben und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Eisessig gelöst, aus dem der Farbstoff in kleinen, hellrothen Nadeln krystallisirt, die Seide direct fuchsinroth färben. 100 Thle. Diazoamidonaphtalin und 80 Thle. Sulfosalicylsäure wurden mit 1000 Thln. Wasser bis zu erfolgter Lösung erwärmt und dann zur Trockne verdampft. Aus Wasser krystallisirt der Körper in dunkelblauen, warzenförmigen Krystallgruppen, die Seide blauviolett färben.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von

 a) Nitrosulfosalicylsäure und deren Salzen durch gemässigte Nitrirung von Sulfosalicylsäure, hauptsächlich durch Einwirkung einer Salpetersäure von 1,35 specif. Gew., oder durch Anwendung von salpetersauren Salzen und Schwefelsäure;

b) Mono- und Dibromsubstitutionsproducten der Nitrosulfosalicylsäure bezw. Nitrosalicylsäure durch Einwirkung der zur Herstellung dieser Körper erforderlichen Brommengen auf Nitrosulfosalicylsäure, sowie Ueberführung der Bromirungsproducte in ihre Salze.

2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Erhitzen von Sulfosalicylsäure mit Diazoamidoverbindungen, wie Diazoamidobenzol, Metadiazoamidoxylol, Diazoamidonaphtalin.

Darstellung von Farbstoffen aus Sulfosalicylsäure.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin.

D. R.-P. Nr. 15889 vom 18. März 1881 ab. Zusatz zu Nr. 15117.

Wie aus dem Hauptpatent hervorgeht, ist das bei einer Temperatur von annähernd 120° C. gebildete Product der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Salicylsäure ein Gemenge von zwei isomeren Sulfosalicylsäuren. Die eine derselben tritt hierbei in grösserer, die andere in geringerer Menge auf. In demselben Maasse nun, wie man die Temperatur steigert, wird das Product homogener, so dass zwischen 160 bis 170° C. fast ausschliesslich nur die beständigere Modification der Sulfosalicylsäuren gebildet wird.

Behandelt man das bei 120° C. erhaltene Gemenge der Sulfosalicylsäuren mit Salpetersäure oder salpetersauren Salzen und Schwefelsäure nach Maassgabe des früher bezeichneten Verfahrens, so erhält man die Mononitroderivate der beiden Sulfosalicylsäuren. Lässt man auf diese Nitrosulfoverbindungen nun noch die zwei Atomen entsprechenden Mengen Brom einwirken, so ist es in Folge des lockernden Einflusses des Broms gegenüber der Sulfogruppe schwer, eine Abspaltung der letzteren zu verhindern.

Der Hauptsache nach verläuft die Reaction stets so, dass neben freier Schwefelsäure Bromnitrosalicylsäuren als Hauptproducte gebildet werden, während die die Sulfogruppe noch enthaltenden Verbindungen in geringerer Menge auftreten. Die relativ günstigste Ausbeute an letzteren erzielt man, je mehr man bei dem Acte der Bromirung Temperaturerhöhungen durch starkes Kühlen entgegenwirkt, und in je grösserer Verdünnung man das Substituens Brom zur Anwendung bringt; immerhin steht die Quantität der auch bei vorsichtigstem Bromiren gebildeten Nitrobromsulfosäuren gegen die die Sulfogruppe nicht mehr enthaltenden Verbindungen weit zurück. Das Hauptproduct der Einwirkung vom Brom auf die beiden Nitrosulfosalicylsäuren besteht vielmehr auch bei niederer Temperatur und bei möglichst moderirter Bromirung zum grössten Theile aus einem Gemenge zweier Nitrobromsalicylsäuren, bei Beiseitesetzung dieser Cautelen aber vollständig aus diesen Verbindungen.

Das einfachste Verfahren der Darstellung der Nitrobromsalicylsäuren besteht darin, dass man 263 Gew.-Thle. der Nitrosulfoderivate in 500 bis 600 Thln. Wasser löst und der Flüssigkeit mittelst eines Capillarhebers unter stetem Umrühren 160 Gew.-Thle. Brom zufliessen lässt.

Mit gleichem Erfolge kann man sich auch einer Lösung des nöthigen Quantums Brom in einem oder dem Doppelten seines Gewichts Schwefelkohlenstoff bedienen. Die Einwirkung wird durch Erwärmen am Rückflusskühler beschleunigt.

Den Verlauf der Reaction veranschaulicht folgende Gleichung:

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\COOH\\SO_3H\\NO_2\end{array}\right\} + Br_2 + H_2O = HBr + SO_4H_2 + C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\COOH\\NO_2\\Br\end{array}\right. .$$

Das durch Einwirkung von Brom auf das Gemenge der Nitrosulfosalicylsäuren entstehende Reactionsproduct scheidet sich grösstentheils krystallinisch ab, und zwar stellt dasselbe vorzugsweise ein Gemenge zweier Nitrobromsalicylsäuren dar. Die eine der beiden Säuren bildet sich bei dem Bromirungsact nach Maassgabe der vorhanden gewesenen isomeren Sulfosalicylsäure.

Da nun die Bildung der weniger beständigen isomeren Sulfosalicylsäure, wie Eingangs erwähnt, bei ca. 120° C. in ausgiebigster Weise erfolgt, ihre Menge aber um so mehr zurücktritt, je mehr man die Temperatur steigert, so dass sie zwischen 160 bis 170° C. nur in ganz geringer Quantität gebildet wird, so hat man es, wie bei Darstellung der Sulfosalicylsäure, in der Hand, durch Anwendung niederer oder höherer Temperaturen ihre weiteren Derivate mehr oder weniger homogen zusammen zu setzen.

Nachdem die Einwirkung des Broms vollendet ist, filtrirt man von der ausgeschiedenen Krystallmasse ab und dampft das Filtrat behufs vollständiger Abscheidung des Reactionsproductes auf dem Wasserbade auf etwa $^2/_3$ seines ursprünglichen Volumens ein.

Beide Nitrobromsalicylsäuren lassen sich durch directe fractionirte Krystallisation aus Alkohol oder mit Hülfe ihrer Kalksalze durch die gleiche Operation aus Wasser trennen.

Aus Alkohol schiesst die schwerer lösliche Säure in goldgelben, breiten Lamellen, zuweilen auch in derben Nadeln an, während die andere, in geringerer Menge gebildete Verbindung aus demselben Lösungsmittel in strohgelben, verfilzten Nadeln krystallisirt. Durch Behandlung der vereinigten Krystallmasse mit kohlensaurem Kalk liefert die das Hauptproduct bildende Säure ein tief dunkelrothes, aus Wasser in nadelförmigen, derben Stäbchen anschiessendes Salz, das wegen seiner Schwerlöslichkeit zuerst auskrystallisirt; aus der Mutterlauge desselben erhält man das Kalksalz der anderen Säure in goldgelben,

in Wasser verhältnissmässig leicht löslichen Blättchen. Beide Kalksalze lösen sich in Alkohol ziemlich leicht.

Die gelb gefärbten Verbindungen beider Säuren mit den Alkalien, mit Ammoniak, namentlich aber die Baryt- und Kalksalze besitzen in hervorragendem Grade färbende Eigenschaften.

Das rothe Kalksalz färbt Seide dunkelgoldgelb, das gelbe Kalksalz etwas heller. Die aus dem rothen Kalksalz durch Salzsäure abgeschiedene und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirte Säure zeigt den Schmelzpunkt von 117° C. und erwies sich bei der Analyse als eine Monobrommononitrosalicylsäure. Im Dampfstrome ist dieselbe flüchtig, löst sich in kaltem Alkohol ziemlich schwer, hingegen leicht in heissem; von kaltem Wasser wird sie kaum, von heissem etwas mehr aufgenommen.

Verwendet man behufs Bromirung eine grössere, als die beiden Atomen Brom entsprechende Gewichtsmenge auf 1 Mol. Nitrosulfosalicylsäure, so wird das überschüssige Brom nur bei sehr langer Berührung mit der Flüssigkeit, oder bei anhaltendem Erwärmen am Rückflusskühler aufgenommen, und man erhält höher bromirte Producte, deren Salze mit anorganischen Basen ebenfalls gelbfärbende Eigenschaften besitzen.

Wird das auf die oben geschilderte Weise erhaltene Reactionsproduct von Salicylsäure und concentrirter Schwefelsäure mit so viel Brom in Berührung gebracht, dass auf 1 Mol. Sulfosalicylsäure (= 218 Gew.-Thle.) zwei Atome Brom (= 160 Gew.-Thle.) kommen, und zwar am besten in der Art, dass man die berechnete Brommenge mittelst eines Capillarhebers in die wässerige, nicht allzu concentrirte Lösung der Sulfosalicylsäuren einfliessen lässt, während die Flüssigkeit durch stetes Umrühren bewegt wird, so findet Substitution von einem Wasserstoffatom statt und man erhält in Lösung zwei Bromsulfosalicylsäuren, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\\SO_3H\end{matrix}\right\} + Br_2 = HBr + C_6H_2\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\\SO_3H\\Br\end{matrix}\right. .$$

Durch Behandlung der Lösung mit kohlensaurem Baryt gelingt es leicht, diese Säuren in Form gut krystallisirender Salze zu erhalten, aus denen sich dann mittelst Schwefelsäure in bekannter Weise die Säuren frei machen lassen. Aus Wasser lassen sie sich nur schwer krystallisirt erhalten. Bei vorsichtigem Eindampfen erhält man sie als weisse krystallinische Masse mit einem Stich ins Gelbliche.

Löst man diese Säuren nun etwa in dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser und digerirt dieselben mit einem ihrem Gewicht gleichkommenden Quantum Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., so scheiden sich alsbald citronengelbe Krystallblättchen ab.

Das Product besteht aus zwei verschiedenen Körpern, und zwar

zum Theil aus der Monobrommononitrosalicylsäure, die bei dem vorhin geschilderten Verfahren als Hauptproduct gebildet wurde.

Behufs Reindarstellung verfährt man am vortheilhaftesten, wie schon beschrieben. Fractionirte Krystallisation aus Alkohol, wobei sich auch hier wieder als erster Körper goldgelbe Blättchen ausscheiden, während sich aus der Mutterlauge blassgelbe Nadeln, die eine andere Verbindung repräsentiren, absetzen. Die bei dieser Operation erhaltenen, aus der alkoholischen Lösung sich zuerst ausscheidenden Blättchen stimmen in jeder Beziehung mit dem vorhin als Monobrommononitrosalicylsäure bezeichneten Körper, den wir durch Nitriren von Sulfosalicylsäure und nachheriges Bromiren erhalten, überein. Durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk lässt sich ein roth krystallisirendes Kalksalz gewinnen, das seiner Farbe, seiner Krystallform und seinem Färbevermögen nach vollkommen identisch mit dem vorhin beschriebenen ist.

Die aus der alkoholischen Mutterlauge der freien Säure erhaltene und mehrmals durch Umkrystallisiren gereinigte Verbindung ist hellgelb gefärbt und liefert ein in honiggelben Nadeln krystallisirendes Kalksalz.

Zur Gewinnung der eben besprochenen Verbindungen ist es keineswegs nöthig, die Bromsulfosalicylsäuren erst durch Ueberführung in ihre Barytsalze und Zersetzung derselben mit Schwefelsäure zu isoliren und dann erst zu nitriren; man kann vielmehr beide Processe in einer Operation vornehmen, insofern man das Bromirungsproduct aus Sulfosalicylsäure und Brom direct mit einer dem Gewicht an stöchiometrisch berechneter Bromsulfosalicylsäure gleichkommenden Menge Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. gelinde digerirt. Was die Concentration der zu nitrirenden Flüssigkeit anbelangt, so bemisst man dieselbe am besten so, dass auf 1 Gew.-Thl. Bromsulfosalicylsäure 3 bis 4 Gew.-Thle. Wasser kommen.

Fassen wir die erhaltenen Ergebnisse noch einmal kurz zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

Das bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Salicylsäure bei einer Temperatur von ca. 120° C. erhaltene Gemenge von zwei isomeren Sulfosalicylsäuren liefert bei Einwirkung verdünnter Nitrirflüssigkeiten ein Nitrirungsproduct, das bei Behandlung mit einer zwei Atomen entsprechenden Gewichtsmenge Brom eine Abspaltung der Sulfosäure in Form von freier Schwefelsäure erfährt. Man gelangt auf diese Weise zu zwei Körpern, die Nitrobromderivate der Salicylsäure darstellen.

Ihre Trennung lässt sich entweder durch fractionirte Krystallisation der Säuren selbst aus Alkohol oder durch die ihrer Salze aus Wasser bewerkstelligen. Unterwirft man das Gemenge der Sulfosalicylsäuren dem umgekehrten Verfahren in der Weise, dass man zuerst ein Bromatom in das Molecül derselben einführt, so erhält man als erstes Product zwei isomere Bromsulfosalicylsäuren.

Behandelt man diese nun mit verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme, so findet eine Abspaltung der Sulfogruppe als Schwefelsäure statt, und man erhält ebenfalls zwei Nitrobromderivate der Salicylsäure. Eins von denselben ist mit Sicherheit identisch mit demjenigen, welches man durch Nitriren des Gemenges der Sulfosalicylsäuren und durch Bromiren des Productes erhält. Die jeweiligen Endproducte des einen wie des anderen Verfahrens fallen um so homogener aus, je höhere Temperaturen man bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylsäure zur Anwendung brachte, und die ohne Gefahr tiefgreifenderer Zersetzung 160° C. überschreiten können.

Zwei weitere Verfahren bilden die Einwirkung von Salpetersäure auf Monobromsalicylsäure und die von Brom auf die drei verschiedenen Nitrosalicylsäuren.

Reibt man nämlich überschüssige Salicylsäure mit Brom zusammen, und zwar in einem Verhältniss, dass die angewendete Brommenge etwas weniger als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Salicylsäure entspricht, und extrahirt das Product zur Entfernung der überschüssigen Salicylsäure mit kaltem Alkohol, so hinterbleibt eine einfache bromirte Salicylsäure. (Näheres über Darstellung und Eigenschaften derselben siehe Kolbe, Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. II, S. 265.) Zu demselben Körper gelangt man durch Erwärmen von in Wasser suspendirter Salicylsäure mit einer Lösung des erforderlichen Broms in Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler.

Lässt man auf diese Bromsalicylsäure Salpetersäure einwirken, deren specif. Gew. nur 1,2 beträgt, so findet namentlich bei gelindem Erwärmen schon eine Abspaltung von Brom statt, und man erhält Nitrosalicylsäure. Anwendung noch concentrirterer Säure hat die Bildung von Pikrinsäure zur Folge. Beobachtet man jedoch die Vorsicht, mit ganz verdünnter Salpetersäure zu operiren, so gelingt es leicht, die Nitrogruppe einzuführen, ohne dass Bromentwickelung stattfindet. Am besten bewährte sich zu diesem Zwecke das Verhältniss von 30 Gew.-Thln. Salpetersäure von 1,110 specif. Gew. auf 10 Gew.-Thle. Monobromsalicylsäure.

Digerirt man die fein gepulverte Säure in diesem Verhältniss mit Salpetersäure, so beginnt alsbald die Reaction unter Entwickelung brauner salpetriger Dämpfe (die jedoch vollständig frei von Brom sind) und unter Abscheidung eines dunkeln Oeles. Nach Beendigung der Reaction verdünnt man mit etwas Wasser und lässt erkalten. Das mittlerweile erstarrte Oel nebst den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen trennt man durch Filtration von der Flüssigkeit und krystallisirt sie entweder aus Alkohol um, oder führt sie durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt in die Salzform über. Durch Ausfällung mit Salzsäure aus der Lösung des Barytsalzes erhält man das Product dann vollständig rein. Aus Alkohol schiesst die Säure in citronengelben Schuppen an. Ihre Verbindungen mit den Alkalien und den alkalischen

Erden, am besten durch directe Einwirkung auf die entsprechenden kohlensauren Salze zu erhalten, sind sämmtlich gelb und färben Wolle und Seide ebenso. Auch durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,3 specif. Gew. auf die concentrirte Lösung der Bromsalicylsäure in Eisessig erzielt man eine gemässigte Nitrirung, insofern auch bei diesem Verfahren kein Brom abgespalten wird und man zu derselben Bromnitrosalicylsäure gelangt, wie durch directe Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Monobromsalicylsäure.

Von den durch Einwirkung von Brom auf die drei bekannten Nitrosalicylsäuren erhaltenen Producten ist nur das in tinctorieller Beziehung bemerkenswerth, welches die bei 125° C. (krystallwasserhaltig) bezw. 144 bis 145° C. (wasserfrei) schmelzende sogenannte Orthonitrosalicylsäure liefert. Die als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Monobromproductes dienende Nitrosalicylsäure wurde als Nebenproduct der directen Nitrirung von Salicylsäure mit Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. erhalten.

Von den gleichzeitig gebildeten isomeren Nitrosalicylsäuren wurde sie durch fractionirte Krystallisation aus Essigsäure getrennt. (Näheres siehe Hübner, Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. VIII, S. 1216.) Das für die Bromirung verwendete Material zeigte den Schmelzpunkt von 145° C. (wasserfrei). Behufs Einführung von Brom werden 183 Gew.-Thle. wasserleere Säure mit 160 Gew.-Thln. des ersteren direct zusammengerieben, und zwar so, dass man das Brom tropfenweise unter stetem Reiben mit dem Pistill der im Porcellanmörser befindlichen Säure zufliessen lässt. Vorzuziehen ist es jedoch, die nöthige Menge Brom in etwa dem gleichen Gewicht Schwefelkohlenstoff zu lösen und die Aufnahme des Broms durch Erwärmen der im Wasser suspendirten Säure am Rückflusskühler zu bewirken. Das entstandene Product ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein zu erhalten und zeigt in diesem Zustande den Schmelzpunkt von 115° C. Die Salze dieser Säure sind sämmtlich gelb; sie haben die Eigenschaft, Wolle und Seide citronengelb zu färben. Die hervorragendsten Eigenschaften besitzt in dieser Hinsicht das in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche Kalisalz.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Bromnitrosalicylsäuren und Bromsubstitutionsproducten der Nitrosulfosalicylsäuren durch Einwirkung der zur Herstellung dieser Körper erforderlichen Brommengen auf Nitrosulfosalicylsäuren, sowie Ueberführung der Bromirungsproducte in ihre Salze.

2. Verfahren zur Darstellung von

 a) Monobromsulfosalicylsäuren und ihren Salzen durch substitutionsweise Einführung der erforderlichen Brommengen in die Molecüle der bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Salicylsäure sich bildenden Sulfosäuren;

b) Monobromnitrosalicylsäuren und deren Salzen durch Behandlung von Monobromsulfosalicylsäuren mit verdünnter Salpetersäure oder unter Anwendung eines anderen üblichen Nitrirverfahrens;

c) Monobromnitrosalicylsäure und deren Salze durch gemässigte Nitrirung von Monobromsalicylsäure, hauptsächlich aber unter Anwendung verdünnter Salpetersäure als Nitrirungsmittel;

d) Monobromnitrosalicylsäure aus sogenannter Orthonitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 144 bis 145° C. (wasserleer) durch substitutionsweise Einführung der erforderlichen Brommenge in das Molecül der letzteren nach üblichem Verfahren.

Vorübergehende Verwendung in der Färberei fanden zwei Derivate der Pikrinsäure, welche durch Einwirkung von Cyankalium resp. durch partielle Reduction aus letzterer entstehen.

Isopurpursaures Kali (Granatbraun, Grénat soluble), $C_8H_2N_5O_5K$, durch Eintragen einer Lösung von 4 Thln. KCN in eine warme concentrirte Pikrinsäurelösung darstellbar. Schwer löslich in kaltem Wasser mit intensiv braunrother Farbe. Färbt Wolle und Seide braun. Constitution unbekannt. Hlasiwetz, Ann. **110**, 289. A. Baeyer, Jahresber. 1859, S. 458.

Pikraminsäure, $C_6H_2OH.NH_2(NO_2)_2$, aus Pikrinsäure und überschüssigem Schwefelammonium in alkoholischer Lösung. Rothe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, Schmelzp. 168 bis 170°.

Victoriagelb (Safransurrogat, Jaune anglais). Das Handelsproduct dieser Bezeichnung, das zuerst 1869 von Mittenzwey dargestellt wurde, besteht im Wesentlichen aus den Natron- resp. Kalisalzen isomerer Dinitrokresole. Man erhält es durch Sulfuriren des Theerkresols mit ca. 3 Thln. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Nitriren der entstehenden Kresolsulfosäuren. Das Derivat des p-Kresols (Schmelzp. 84°) färbt etwas röther als das des o-Kresols (Schmelzp. 86°). Gegen Cyankalium reagiren beide Verbindungen ähnlich der Pikrinsäure. In Folge der geringen Waschechtheit seiner Färbungen auf Wolle und Seide ist der Farbstoff für diese Zwecke unbrauchbar. Er wurde zum Färben von Genussmitteln (Butter, Käse, Nudeln, Likör etc.) verwandt, bis man auf seine giftigen Eigenschaften aufmerksam wurde (Weyl, Ber. 1888, **21**, 512), und findet gegenwärtig hauptsächlich in der Petroleum- und Oelindustrie Verwendung, um die blaue Fluorescenz gewisser Oele zu verdecken.

Dinitro-o-Kresol wurde unter der Bezeichnung Antinonnin von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. als Mittel gegen Mauerfrass, Pilze, Insecten etc. vorgeschlagen. (D. R.-P. Nr. 66180, 72097, 72991.)

Aurotin. Als Nitrosubstitutionsproduct eines Phenolderivates sei an dieser Stelle endlich auch das Tetranitrophenolphtaleïn genannt, vermuthlich das Phtaleïn des 2-6-Dinitrophenols, über dessen Darstellung und Eigenschaften im D. R.-P. Nr. 52211 hinlängliche Angaben vorliegen. (Vergl. J. Hall, Proc. chem. soc. 1893, p. 14.) Das Natronsalz der Verbindung, das unter der Bezeichnung Aurotin[1]) von der Clayton Aniline Co. in den Handel gebracht wird, bildet ein orangegelbes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver. Wolle wird in schwach essigsaurem Bade orangegelb gefärbt. Die Verbindung besitzt auch Affinität zu Beizen (Chrom, Thonerde), doch rechtfertigen die färberischen Eigenschaften kaum die verhältnissmässig hohen Herstellungskosten, und der Farbstoff ist praktisch von untergeordnetem Interesse. Auffallend ist, dass an diesem Derivat das charakteristische Verhalten des Phenolphtaleïns, von Alkalien roth gefärbt zu werden, nicht beobachtet wird. Seine orangegelbe Lösung wird durch Natronlauge nicht weiter verändert.

Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten des Phenolphtaleïns.

The Clayton Aniline Comp. limited in Clayton bei Manchester.

D. R.-P. Nr. 52211 vom 3. September 1889 ab.

Baeyer (Ann. d. Chem. 202, 73) giebt an, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolphtaleïn kein Dinitroproduct zu erhalten war, dass vielmehr bei der gelindesten Einwirkung höher nitrirte Producte entstehen.

Erfinder haben gefunden, dass das Product, welches erhalten wird bei der Einwirkung von vier oder mehr Molecülen Salpetersäure bei einer Temperatur von 0 bis 30° C. auf eine Lösung von einem Molecül Phenolphtaleïn in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure, hauptsächlich aus einem Tetranitrophenolphtaleïn vom Schmelzpunkt 244,5° besteht. Bei Anwendung von nur zwei Molecülen Salpetersäure bildet sich auch das Tetranitroderivat, aber in bedeutend geringerer Menge, und zwar um so weniger, je tiefer die Temperatur gehalten wird.

Derivate mit weniger Nitrogruppen konnten aus dem letztgenannten Reactionsproduct nicht dargestellt werden, obgleich solche zweifelsohne in demselben vorhanden sind.

Arbeitet man in Eisessig statt in schwefelsaurer Lösung, so bleibt die Einwirkung bei der Bildung eines Dinitrophenolphtaleïns vom Schmelzpunkt 196° stehen.

Zur Umwandlung desselben in ein Tetranitroderivat muss man

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. 1890, p. 285; Journ. Soc. dyers et Colorists 1890, p. 32.

dasselbe in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure nochmals mit zwei Molecülen Salpetersäure behandeln.

Das Di- sowohl wie das Tetranitrophenolphtaleïn bilden mit Alkalien gelb gefärbte Salze, aber nur diejenigen des höher nitrirten Productes sind eigentliche Farbstoffe und zum Färben der animalischen Faser geeignet.

Ausser nach diesen beiden Methoden können Nitroderivate des Phenolphtaleïns dargestellt werden durch Nitrirung der Sulfosäure desselben. In diesem Falle wirkt die Salpetersäure in der Kälte zunächst unter Bildung eines Nitroderivates der Sulfosäure; bei der weiteren Einwirkung werden aus jener die Sulfogruppen durch die Nitrogruppen ersetzt, und es resultirt ein Tetranitroderivat des Phenolphtaleïns.

I. Methode.

100 Thle. Phenolphtaleïn werden in der Kälte in 500 Thln. Schwefelsäure von 66° B. gelöst, und zu der auf — 10 bis + 10° C. abgekühlten Lösung langsam ein Gemisch von 60 Thln. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,44 und 60 Thln. Schwefelsäure von 1,84 specif. Gew. einfliessen gelassen, wobei die Temperatur über + 10° C. steigen darf. Wenn alle Säure eingetragen ist, wird noch einige Stunden weiter gerührt, dann bei etwa 20 bis 30° unter Kühlung und gutem Rühren dieselbe Menge des Säuregemisches, wie oben, langsam eingetragen. Nach 12stündigem Stehen wird die halbflüssige Reactionsmasse in 3000 Thle. kaltes Wasser gegossen und das feinpulverig ausgeschiedene Nitroproduct abgeschieden und gewaschen. Dasselbe stellt trocken ein weisses bis schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, welches gewöhnlich zwischen 120 bis 140° schmilzt.

Wenn dasselbe in einem Soxhlet'schen Apparate einige Stunden mit der dreifachen Menge Eisessig extrahirt wird, so bleibt ein Rückstand, welcher etwa 65 Proc. von der angewendeten Substanzmenge beträgt und dessen Schmelzpunkt zwischen 230 bis 244° liegt; aus der Lösung scheidet sich eine kleine Menge desselben Körpers ab, so dass die Gesammtmenge desselben etwa 75 Proc. beträgt. Die fehlenden 25 Proc. erhält man nach dem Abdestilliren des Eisessigs als eine klebrige Masse; dieselbe besteht je zur Hälfte aus einem in Wasser unlöslichen, und einem in Wasser löslichen festen Product; beide geben schmutziggelb gefärbte Alkalisalze und sind wegen der Unreinheit der damit auf Wolle erzielten Töne nicht verwendbar. Wenn der bei der Extraction erhaltene Rückstand mehrere Male aus Eisessig umkrystallisirt wird, steigt der Schmelzpunkt schliesslich auf 244,5° C.

Diese Substanz ist ein Tetranitrophenolphtaleïn. Die Analyse ergab 10,89 Proc. Stickstoff (berechnet für $C_{20}H_{10}N_4O_{12}$ = 11,2 Proc.). Die Substanz zeichnet sich durch ihre geringe Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln aus. Eine bei 15 bis 20° gesättigte essigsaure Lösung enthält 1,06 Proc. derselben. Die Alkalisalze derselben

sind alle leicht löslich. Das Baryumsalz ist ein gelber, amorpher Körper, der in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist. Das Calciumsalz ist ebenfalls gelb, aber etwas leichter löslich. Das Zink- und das Silbersalz ist löslich in heissem Wasser und Ammoniak. Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich, löst sich aber in Natronlauge, hingegen nicht in Ammoniak. Das Kupfersalz ist schwer löslich. Beim Erwärmen des Tetranitrophenolphtaleïns mit Schwefelnatriumlösung geht die Farbe von Rothbraun in Schwarz und schliesslich in ein reines Blau über, welche Lösung beim Ansäuern roth, aber auf Zusatz von Alkalien wieder blau wird. Beim Stehen an der Luft geht die blaue Lösung in eine rothe über.

II. Methode.

Wenn man auf eine Lösung von 100 Thln. Phenolphtaleïn in 1000 Thln. Eisessig 70 Thle. Salpetersäure von 1,48 specif. Gew. und 210 Thle. concentrirter Schwefelsäure bei etwa 20^0 einwirken lässt, so erwärmt sich die Flüssigkeit schwach, und nach erfolgtem Abkühlen scheidet sich ein Nitroproduct des Phenolphtaleïns ab, welches abfiltrirt wird. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig stellt es ein Dinitrophenolphtaleïn dar vom Schmelzpunkt 196^0 C. (Analysenergebniss: 6,91 Proc. Stickstoff; die Theorie verlangt 6,86 Proc.)

Das rohe oder gereinigte Dinitrophenolphtaleïn wird behufs weiterer Nitrirung in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, bei etwa 20 bis 30^0 C. mit 0,6 Thln. concentrirter Salpetersäure (1,48 specif. Gew.) behandelt; das Nitrirungsgemisch nach einigen Stunden Einwirkung in etwa 40 Thle. Wasser gegossen und das ausgeschiedene Nitroproduct, dessen Hauptbestandtheil das Tetranitrophenolphtaleïn vom Schmelzpunkt 244^0 ist, durch Filtration und Auswaschen von der Mutterlauge getrennt. Aus demselben lässt sich das reine Nitroderivat vom Schmelzpunkt 244,5^0 durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig darstellen.

III. Methode.

Wenn man eine Lösung von 100 Thln. Phenolphtaleïn in 500 Thln. concentrirter Schwefelsäure etwa zwei Stunden im Wasserbade auf 90 bis 100^0 erwärmt, so hat sich eine Phenolphtaleïnsulfosäure gebildet, die sich klar in Wasser löst. Nach Abkühlung lässt man zu dieser Lösung bei — 10 bis + 10^0 C. 120 Thle. eines Gemisches von gleichen Theilen Salpetersäure von 1,41 specif. Gew. und concentrirter Schwefelsäure von 1,84 specif. Gew. allmählich zufliessen. Nach beendigtem Eintragen und viertelstündigem Rühren bei Zimmertemperatur werden 120 Thle. obigen Säuregemisches bei etwa 30 bis 40^0 langsam zugegeben und die Masse noch weitere vier Stunden gerührt; dann wird durch Eintragen derselben in Wasser das Nitroproduct gefällt und letzteres durch Filtration von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit

Wasser ausgewaschen und getrocknet. Während das so erhaltene Product in Wasser unlöslich ist, sich hingegen leicht und mit gelber Farbe in Alkalien löst und die Alkalisalze desselben Seide und Wolle schön gelb färben, löst sich die intermediär gebildete Nitrosulfosäure leicht in Wasser, und die Alkalisalze derselben besitzen keine Verwandtschaft für die animalische Faser.

In der unter I. angegebenen Methode können die Mengenverhältnisse variirt werden; doch ist es von Wichtigkeit, wenigstens vier Molecüle Salpetersäure anzuwenden; ebenfalls wichtig ist es, die erste Hälfte der Nitrirung bei niederer Temperatur vor sich gehen zu lassen, wenngleich auch bei höherer Temperatur, z. B. 50° C., Tetranitrophenolphtaleïn gebildet wird; so dargestellt ist aber das rohe Nitroproduct unreiner und farbschwächer.

In der II. Methode kann bei der Nitrirung in einer Lösung von Eisessig die Schwefelsäure ganz oder theilweise weggelassen werden.

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe der Alkalisalze des Tetranitrophenolphtaleïns vom Schmelzpunkt 244,5°, welches bereitet wird:

1. durch Behandlung einer Lösung von Phenolphtaleïn in concentrirter Schwefelsäure folgeweise bei — 10 bis + 10° mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, und sodann bei 20 bis 30° mit einem gleichen Säuregemisch, Fällen des Nitroproductes mit Wasser und Reinigen desselben durch Extraction mit Essigsäure;
2. durch Behandlung einer eisessigsauren Lösung von Phenolphtaleïn mit Salpetersäure oder mit Salpetersäure-Schwefelsäure, wobei ein Dinitrophenolphtaleïn vom Schmelzpunkt 196° gebildet wird, und weitere Nitrirung des letzteren durch Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei 20 bis 30°;
3. durch Behandlung von Phenolphtaleïn bei 90 bis 100° mit concentrirter Schwefelsäure und Nitrirung der entstandenen Phenolphtaleïnsulfosäure mit Salpeter-Schwefelsäure.

Palatinorange. Tetranitro-γ-diphenolammonium,

$$\begin{cases} C_6H_2(NO_2)_2 . ONH_4 \\ C_6H_2(NO_2)_2 . ONH_4 \end{cases} .$$

Dieser Farbstoff wurde bereits im Jahre 1869 von Caro entdeckt, und früher von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen in den Handel gebracht.

Die Farbstoffsäure, das Tetranitro-γ-diphenol, wird nach H. Schmidt und G. Schultz (Ann. Chem. 1881, **207**, 335) sowohl beim Behandeln von γ-Diphenol als von Benzidin mit rauchender Salpetersäure erhalten. Dauert die Einwirkung der letzteren zu lange, so entstehen Pikrin- und Oxalsäure. Zweckmässiger verfährt man in

der Weise, dass man die Tetrazoverbindung des Benzidins mit Salpetersäure zersetzt, wobei gleichzeitig Bildung von Diphenol und Nitrirung erfolgt.

Das Tetranitro-γ-diphenol bildet gelbe, bei 220° schmelzende Nadeln. Der Farbstoff selbst, das Ammoniumsalz jenes Phenols, löst sich in Wasser und färbt Wolle und Seide echt orangegelb.

Nitronaphtalinfarbstoffe.

Neben den vorstehend beschriebenen Nitrophenolderivaten sind schon seit längerer Zeit eine Anzahl von Nitroverbindungen des α-Naphtols für die Färberei von Wichtigkeit geworden, von denen in erster Linie Martiusgelb und Naphtolgelb S in Betracht kommen. In Folge der Bedeutung, welche namentlich der letztgenannte Farbstoff, eine Dinitro-α-naphtolsulfosäure, in der Praxis erhielt, wurden auch andere isomere Nitronaphtolsulfosäuren dargestellt und auf ihre technische Verwerthbarkeit geprüft, so namentlich die 2-4-Dinitro-α-naphtol-5-monosulfosäure (Brillantgelb, D. R.-P. Nr. 40571), Dinitro-β-naphtol-8-monosulfosäure (Croceïngelb, D. R.-P. Nr. 18027), sowie einige Nitronaphtylaminsulfosäuren. Doch haben alle diese Verbindungen kein wesentliches färberisches Interesse.

Martiusgelb.

Manchestergelb, Jaune d'or, Safrangelb, Naphtalingelb.

Im Jahre 1864 entdeckte Martius diesen gewöhnlich nach ihm benannten Farbstoff. Derselbe ist das Ammonium-, Natrium- oder Calciumsalz des Dinitro-α-naphtols.

Letzteres kann durch Nitriren des α-Naphtols gewonnen werden (Martius, Wagner's Jahresber. 1867, S. 599; Zeitschr. f. Chem. 1868, N. F. 4, 80; Engl. Pat. Nr. 2785 vom Jahre 1864), bildet sich aber auch bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf α-Naphtolsulfosäure (Darmstädter u. Wichelhaus, Ann. Chem. 1869, **152**, 299), α- oder β-Nitroso-α-naphtol (Fuchs, Berl. Ber. 1875, 8, 629), oder α- oder β-Nitro-α-naphtol (Liebermann u. Dittler, Ann. Chem. 1876, **183**, 249, 273).

Martius benutzte α-Naphtylamin als Ausgangsmaterial und liess zu einer verdünnten, mit Salzsäure versetzten Lösung von salzsaurem Naphtylamin so viel einer verdünnten Kaliumnitritlösung fliessen, bis Natronlauge mit einer Probe der Flüssigkeit einen kirschrothen Niederschlag von Amidoazonaphtalin erzeugte. Dann fügte er Salpetersäure zu und erhitzte zum Kochen, wobei schon bei 50° Gasentwickelung eintritt. Die Lösung trübt sich und scheidet bald gelbe Kryställchen auf ihrer Oberfläche ab, welche abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt das Dinitronaphtol darstellen. — Bei dieser Art der Darstellungs-

weise bildet sich natürlich zunächst Diazonaphtalinchlorid, welches beim Erhitzen sich unter Stickstoffentwickelung mit dem Wasser zu Naphtol umsetzt und von der Salpetersäure sofort nitrirt wird.

Auf derselben Kette von Reactionen dürfte auch das von Ballò (Berl. Ber. 1870, 3, 288. Das Naphtalin und seine Derivate. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1870, S. 64) vorgeschlagene Verfahren beruhen, nach welchem α-Naphtylamin (1 Thl.) mit concentrirter Salpetersäure (specif. Gew. 1,35) (4 bis 6 Thle.) gemischt wird. Hierbei entwickeln sich unter Selbsterhitzung der Masse salpetrige Dämpfe, und es scheidet sich auf der braun werdenden Säure eine lockere braune Substanz ab. Durch Wasserzusatz und Kochen der Flüssigkeit scheidet sich noch mehr rohes Dinitronaphtol ab.

Diese vom Naphtylamin ausgehenden Methoden liefern natürlich nur unreines Product und geringe Ausbeute. Weit zweckmässiger geht man jetzt vom α-Naphtol aus, seitdem dasselbe mit Leichtigkeit aus Naphtalinsulfosäure im Grossen gewonnen wird.

Zur Darstellung des Dinitro-α-naphtols empfehlen Darmstädter u. Wichelhaus (l. c.), α-Naphtol in der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure zu lösen, wobei α-Naphtolmonosulfosäure entsteht, und die Flüssigkeit nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu erwärmen. Die Sulfogruppe wird hierbei leicht durch die Nitrogruppe verdrängt und beim Erkalten krystallisirt Dinitro-α-naphtol heraus. Dieses Verfahren ist also ganz analog der Darstellung von Pikrinsäure aus Phenol. Zweckmässiger verwendet man übrigens zum Nitriren die bei weiterem Sulfuriren zunächst entstehende α-Naphtol-2,4-disulfosäure, oder führt die Naphtol-2-monosulfosäure durch Einwirkung von Nitrit in ihre Nitrosoverbindung über (vergl. Bender, Ber. 1889, 22, 993).

Dinitro-α-naphtol bildet hellgelbe, mit Wasserdampf nicht flüchtige, bei 138° schmelzende Nadeln, welche sich kaum in Wasser, schwer in Alkohol, Aether und Benzol auflösen. Kochende concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure und Phtalsäure, kalte Säure löst unverändert, ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure überführt in Trinitro-α-naphtol. Zinn und Salzsäure reducirt das Dinitro-α-naphtol zu Diamido-α naphtol; Cyankaliumlösung erzeugt Naphtylpurpursäure, $C_{11}H_7N_3O_4$, eine der Isopurpursäure nahestehende Verbindung (v. Sommaruga, Ann. Chem. 1871, 157, 328); daneben bildet sich Indophan, $C_{22}H_{10}N_4O_4$.

Die Constitution des Dinitro-α-naphtols wird durch die Formel

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}\overset{1}{C}(OH)=CNO_2\\ \qquad\qquad\quad\;|\\ \underset{2}{C}(NO_2)=CH\end{array}\right.$$

ausgedrückt. Die durch die Hydroxylgruppe bedingte Säurenatur dieser Verbindung ist in Folge der Anwesenheit

zweier Nitrogruppen bedeutend verstärkt, so dass das Dinitro-α-naphtol z. B. mit Leichtigkeit Carbonate zersetzt.

Seine Salze sind orange oder gelbroth gefärbt, ihre Lösungen werden aber durch Zusatz von Salzsäure entfärbt. Alkalilaugen bewirken orangerothe Niederschläge, Ammoniak nicht. Die Anwesenheit von Pikrinsäure verräth sich dadurch, dass die mit Salzsäure versetzte und filtrirte Flüssigkeit nicht farblos, sondern gelb erscheint.

In der Färberei und Druckerei werden das Natriumsalz und das Calciumsalz als goldgelbe Farbstoffe für Wolle verwendet.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2 . ONa + H_2O$, krystallisirt in kleinen gelbrothen Nadeln.

Das Calciumsalz, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Ca + 6H_2O$, bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver und ist weit schwerer in Wasser löslich wie das Natriumsalz.

Die mit Martiusgelb zu erzielenden Färbungen sind wenig echt; so lässt sich der Farbstoff schon durch Wasser abziehen und sublimirt auch bereits bei 120° von der Faser weg. (Wird eine gefärbte Stoffprobe, in weisses Papier gewickelt, im Trockenkasten auf jene Temperatur erhitzt, so färbt sich auch das Papier gelb.)

Heliochrysin, $C_{10}H_3(NO_2)_4 . ONa$, auch Sonnengold geheissen, ist ein von Merz und Weith (Ber. 1882, **15**, 2708) entdeckter schöner gelber Farbstoff, welcher jedoch wegen geringer Lichtechtheit nicht in den Handel kam. Er ist das Natriumsalz des Tetranitro-α-naphtols und wurde aus Monobromnaphtalin dargestellt, welches durch rauchende Salpetersäure zunächst in Dinitrobrom-α-naphtalin überführt wird. Bei weiterer Nitrirung mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht schliesslich ein Gemenge isomerer Tetranitrobromnaphtaline, von welchen das leicht löslichste isolirt und durch Behandlung mit warmer Sodalösung in Tetranitro-α-naphtol umgewandelt wird, dessen Natriumsalz beim Erkalten auskrystallisirt. (D. R.-P. Nr. 14954 vom 17. December 1880; Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning.)

Das Tetranitro-α-naphtol bildet gelbe, bei 180° schmelzende Krystallnadeln.

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Nitroderivaten des Naphtalins.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

D. R.-P. Nr. 14954 vom 17. December 1880 ab.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung gelber Farbstoffe, die sich durch Schönheit und Echtheit, wie auch durch leichte Application, namentlich für Seide und Wolle, auszeichnen.

In den Halogenderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind die Halogenatome bekanntlich sehr fest gebunden; sie werden aber beweglich bei der Einführung von Nitrogruppen. So beruht unser Verfahren darauf, aus Monobrom- (oder Monochlor-) Naphtalin durch energische Nitrirung die Tetranitroverbindung zu erzeugen; in letzterem Producte [$C_{10}H_3(NO_2)_4Br$] lässt sich das Halogenatom mit Leichtigkeit durch verschiedene Molecülreste (Hydroxyl, Amid, Phenylamid u. s. w.) ersetzen, und entstehen dabei wohl krystallisirende Derivate, von denen wir bis jetzt die nach folgender Methode zu erhaltenden Körper als werthvolle Farbstoffe erkannt haben. Es werden z. B. 3 Thle. Monobromnaphtalin in 12 Thle. rauchender Salpetersäure vorsichtig eingetragen; nach längerer Einwirkung verdünnt man das Reactionsproduct mit vielem Wasser und wäscht die ausgeschiedenen Nitroproducte genügend mit Wasser aus. Es ist vortheilhaft, die so erhaltenen Körper mit Ligroin, Benzol, Alkohol oder ähnlichen Flüssigkeiten zu waschen, um Nebenproducte zu entfernen. Das so erzeugte Dinitroderivat des Bromnaphtalins wird in die achtfache Menge einer Mischung von gleichen Theilen englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen und einige Zeit erwärmt. Dann wird die ganze Masse in Wasser gegossen, der Niederschlag ausgewaschen und von Wasser möglichst befreit.

Man erhält ein Gemenge isomerer Tetranitromonobromnaphtaline, von denen das für unseren Zweck geeignete sich durch seine grössere Löslichkeit in verschiedenen Medien, z. B. Eisessig, Benzol, Essigäther, Aceton u. s. w., auszeichnet und leicht isolirt werden kann.

Die beschriebene Nitrirung, sowie auch die Reinigung der erhaltenen Producte kann in verschiedener Weise abgeändert werden.

Das so erhaltene Tetranitromonobromnaphtalin wird mit warmer Sodalösung digerirt, wobei das Natriumsalz des Tetranitronaphtols entsteht, welches, durch Krystallisation gereinigt, den von uns Heliochrysin genannten Farbstoff repräsentirt. Für letztere Reaction geben wir die Gleichung:

$$C_{10}H_3(NO_2)_4Br + Na_2CO_3 = C_{10}H_3(NO_2)_4.ONa + NaBr + CO_2.$$

Die Sodalösung kann durch bekannte Agentien ersetzt und das Verfahren dem entsprechend abgeändert werden; es können so auch andere Metallsalze des Tetranitronaphtols direct erhalten und als Farbstoffe verwendet oder in das Natriumsalz übergeführt werden. Die aus dem beschriebenen Tetranitromonobromnaphtalin durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin und anderen substituirten Ammoniaken entstehenden Substanzen zerfallen mehr oder weniger leicht, analog den Säureamiden, und liefern dabei auch Tetranitronaphtol bezw. dessen Salze.

Patentanspruch: Die Herstellung des Tetranitronaphtols und seiner Salze aus Monobrom- oder Monochlornaphtalin durch Erzeugen der tetranitrirten Halogenverbindung und Abspalten des Halogenatoms.

Naphtolgelb S

(Säuregelb, Citronin) wurde von H. Caro entdeckt und längere Zeit ausschliesslich von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebracht. Es ist das Natrium-, Ammonium- oder Calciumsalz der Dinitro-α-naphtol-7-monosulfosäure, also das Sulfoderivat des Martiusgelb, dessen Unechtheit durch die Anwesenheit der Sulfogruppe beseitigt ist.

Durch Nitriren der Naphtolmono- resp. -disulfosäuren (1, 2, 1, 4 und 1, 2, 4) wird unter Austritt der Sulfogruppen Dinitronaphtol gebildet. Verwandelt man aber α-Naphtol nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 10785 zunächst in Naphtoltrisulfosäure, so bleibt beim Nitriren die im zweiten Benzolkern befindliche Sulfogruppe erhalten. Die Stellung der substituirenden Gruppen des hierbei entstehenden Naphtolgelb S ist nach W. Armstrong und Wynne (Proc. chem. Soc. 1890, p. 17) $OH : NO_2 : NO_2 : SO_3H = 1:2:4:7$.

Die Darstellung einer einheitlichen Naphtoltrisulfosäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 10785 (I) mit Hülfe von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure ist indessen nicht nothwendig und praktisch nicht einmal vortheilhaft. Es genügt, zur Gewinnung von Naphtolgelb von solchen Sulfosäuren des α-Naphtols auszugehen, welche eine Sulfogruppe in der Stellung 7 enthalten, so z. B. von den Naphtoldisulfosäuren 1, 2, 7 und 1, 4, 7, welche sich bereits bei längerer Einwirkung von ca. 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf α-Naphtol bei 120^0 bilden.

Um eine glattere Ueberführung dieser Säuren in Naphtolgelb S zu bewirken, ist es jedoch nach einer Beobachtung von Bender (Ber. 1889, **22**, 993) nothwendig, sie durch Einwirkung eines Molecüls Nitrit in Nitrosonaphtoldisulfosäuren zu verwandeln. Bei der Nitrirung erfolgt dann ein glatter Ersatz der Nitrosogruppen (4 resp. 2), sowie der Sulfogruppen (2 resp. 4) durch NO_2. Die hierbei intermediär entstehenden Nitrososulfosäuren (vergl. D. R.-P. Nr. 20716) sind als solche für die Färberei nicht verwendbar.

Naphtolgelb S entsteht ferner beim Nitriren von α-Oxynaphtoëdisulfosäure (P. Seidler, Patentanm. S. 4814, versagt) und analog der Bildung von Martiusgelb aus α-Naphtylamin durch Diazotiren und Nitriren von α-Naphtylamintrisulfosäure (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, D. R.-P. Nr. 14954, 22545). Beide Methoden kommen technisch nicht in Betracht, da die Herstellungskosten wesentlich höhere sind, als bei dem ersten Verfahren.

Die Dinitronaphtolsulfosäure (des Naphtolgelb S) bildet gelbe, wasser- und alkohollösliche Nadeln, die sich, zum Unterschied von Dinitronaphtol, in Aether nicht lösen. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus ihr β-Sulfophtalsäure (Gräbe, Ber. 1885, **18**, 1126).

Sie enthält die Nitrogruppen in den Stellungen $OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$, die Sulfogruppe nach Armstrong und Wynne (Proc. chem. Soc. 1890, p. 17) in 7. Durch Reduction mittelst Zinnchlorür und Salzsäure geht die Säure zunächst in eine Nitroamidonaphtolsulfosäure über, deren alkalische Lösung blutroth ist, bei weiterer Einwirkung entsteht Diamidonaphtolsulfosäure. (Lauterbach, Ber. 1880, **14**, 2028; Chem. Ind. 1881, **4**, 414.)

Das Kaliumsalz bildet citronengelbe krystallinische Krusten, röthet sich beim Erhitzen und verpufft schwach bei höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, leichter in heissem, und kann daher zur Reindarstellung der Säure dienen. Concentrirte Schwefelsäure führt es in ein saures Salz von hellgelber Farbe und grösserer Löslichkeit über.

Natriumsalz, $C_{10}H_4(NO_2)_2\begin{cases}ONa\\SO_2.ONa\end{cases}$. Dasselbe bildet gewöhnlich den Naphtolgelb S genannten Farbstoff des Handels. Orangegelbes Pulver, weit leichter in Wasser löslich als das Kaliumsalz; kann aus diesem durch Behandeln mit Natriumsulfat dargestellt werden (siehe D. R.-P. Nr. 22545).

Baryumsalz und Bleisalz sind schwer löslich.

Aus den Salzen wird durch kochende concentrirte Salzsäure die freie Dinitrosulfosäure abgeschieden; die wässerige Lösung der Salze wird auf Zusatz von Mineralsäuren hellgelb, ohne dass sich ein Niederschlag abscheidet, wie dies bei Martiusgelb der Fall ist. Concentrirte Schwefelsäure löst die Salze hellgelb.

Die Dinitro-α-naphtolsulfosäure, wie die Lösungen ihrer Salze färben Seide und Wolle im (mit Schwefelsäure) angesäuerten Bade intensiv citronengelb; auf Baumwolle lässt sich der Farbstoff nicht fixiren.

Die Färbungen mit Naphtolgelb S sind weit beständiger, wie die mit Martiusgelb: Wasser zieht wenig Farbstoff ab, und beim Erhitzen sublimirt derselbe nicht weg.

Nr. 10785. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der Nitrosulfosäuren des Alphanaphtols und insbesondere zur Darstellung der Binitronaphtolsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Mannheim.

Vom 28. December 1879.

Unser Verfahren bezweckt die Darstellung der Nitrosulfosäuren des Alphanaphtols und insbesondere die Darstellung der Binitronaphtolsulfosäuren. Die genannten Verbindungen sind wasserlösliche gelbe Farbstoffe von grosser Schönheit und Beständigkeit und als solche

einer gewerblichen Anwendung in der Druckerei und Färberei fähig. Ihre Darstellung erfolgt durch Nitriren geeigneter Naphtolsulfosäuren.

Die bisher ausschliesslich bekannten Naphtolmonosulfosäuren sind zu diesem Zwecke nicht geeignet. Unter dem Einflusse der Salpetersäure verlieren dieselben ihre Sulfogruppe, und es entsteht das in Wasser unlösliche Binitronaphtol (Ann. d. Chem. u. Pharm. **152**, 299).

Wird dagegen die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Naphtol bis über die Bildung der Monosulfosäuren hinaus gesteigert, so beobachtet man die Abnahme der Fähigkeit, Binitronaphtol zu bilden, es treten Sulfogruppen ein, die sich nicht mehr gegen die Nitrogruppe austauschen lassen, und schliesslich wird ein Punkt erreicht, bei dem eine nitrirte Probe nach dem Verdünnen mit Wasser klar bleibt, und auf Zusatz von überschüssigem Kalihydrat das Kaliumsalz der Binitronaphtolsulfosäuren ausscheidet. In diesem Stadium ist neben anderen Sulfosäuren in überwiegender Menge eine Trisulfosäure des Naphtols entstanden.

Zur Darstellung dieser neuen Naphtolsulfosäuren kann man sich der Schwefelsäure in allen ihren Formen und Verbindungen bedienen, in denen sie erfahrungsmässig der Bildung von Sulfosäuren fähig ist. Wir erwähnen namentlich die concentrirte, die rauchende und die wasserfreie Schwefelsäure, sowie die additionellen Verbindungen der letzteren mit Salzsäure und Metallchloriden. Die Mengenverhältnisse von Schwefelsäure und Naphtol, die Temperatur und Zeitdauer der Einwirkung sind von dem Concentrationsgrade der Schwefelsäure abhängig. So sind z. B. auf 1 Thl. Naphtol ungefähr 3 Thle. Schwefelsäure von 1,84 Vol.-Gew. und ein 12- bis 15stündiges Erhitzen auf 110 bis 115^0 erforderlich. Dieselbe Menge rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt bewirkt die Umwandlung in sechs Stunden bei 100 bis 110^0, bei Schwefelsäuren von höherem Anhydridgehalt genügt eine entsprechend niedrigere Temperatur und kürzere Zeitdauer.

Die besten Resultate werden bei Anwendung der stark rauchenden Schwefelsäure und eines unter 100^0 verlaufenden Operationsganges erhalten.

In allen Fällen giebt eine Nitrirungsprobe Aufschluss über die inne zu haltenden Operationsbedingungen.

Von Zeit zu Zeit wird eine Probe des Sulfosäuregemisches mit etwa der gleichen Menge Wasser und starker Salpetersäure gelinde erwärmt. Entsteht nach dem Verdünnen mit Wasser ein reichlicher Niederschlag von Binitronaphtol, und nach dem Uebersättigen der filtrirten Flüssigkeit mit Kalihydrat keine oder nur eine geringe Fällung, so ist es erforderlich, durch längeres oder stärkeres Erhitzen, durch Zusatz von mehr oder von einer stärkeren Schwefelsäure eine Umwandlung der zuerst gebildeten Monosulfosäuren in die für unseren Zweck geeigneten Naphtolsulfosäuren herbeizuführen.

Den Fortgang der Operation erkennt man, wie vorerwähnt, an der Abnahme der Binitronaphtolbildung; derselben entspricht die zunehmende Fällbarkeit des sauren Filtrats durch Kalilauge.

In Nachstehendem beschreiben wir eine specielle Darstellungsmethode, die uns bisher das beste praktische Ergebniss geliefert hat. Wir betrachten sie nur als ein Beispiel und binden uns nicht ausschliesslich an dieselbe.

I. Darstellung der Sulfosäuren.

In einem gusseisernen Sulfosäurekessel werden 10 kg Alphanaphtol in 20 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt unter Erwärmen auf 40 bis 50^0 aufgelöst, bis eine Probe mit Wasser kein unverändertes Naphtol abscheidet. Dann werden unter beständigem Rühren während vier Stunden nach und nach 18 kg rauchender Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt zugesetzt, wobei die Temperatur der Mischung auf 40 bis 50^0 erhalten wird.

Der Endpunkt der Operation wird mittelst der vorerwähnten Nitrirungsprobe ermittelt event. herbeigeführt.

II. Nitrirung der Sulfosäuren.

Das wie vorstehend erhaltene Sulfosäuregemisch wird mit Wasser auf 100 Liter verdünnt und in einem Steintrog mit 25 kg Salpetersäure von 1,38 specif. Gew. nach und nach mit der Vorsicht vermischt, dass die freiwillig eintretende Erwärmung sich nicht über 50^0 steigert.

Die Nitrirung kann durch gelindes Erwärmen (bis gegen 50^0) unterstützt werden oder beendigt sich von selbst durch 12stündiges Stehen in der Kälte. Aus der inzwischen gelb gewordenen Mischung scheidet sich eine reichliche Krystallisation der Binitronaphtolmonosulfosäure aus; in der Flüssigkeit verbleiben die gleichzeitig entstandenen Nitrosulfosäuren des Naphtols, unter diesen eine Bisulfosäure des Binitronaphtols.

In dieser Vorschrift lässt sich die Salpetersäure durch die entsprechende Menge eines salpetersauren Salzes ersetzen.

Ebenfalls kann man auch statt des rohen und schwefelsäurehaltigen Sulfosäuregemisches die daraus nach bekannten Methoden dargestellten Alkalisalze der Naphtolsulfosäuren nitriren, und diese Salze entweder im ungetrennten Zustande oder durch Krystallisation getrennt und gereinigt verwenden.

Ferner lässt sich die Menge und Concentration der Salpetersäure innerhalb weiter Grenzen abändern und namentlich beliebig steigern.

Dagegen ist es wesentlich, dass die Nitrirung unter 100^0 sich ruhig und gleichmässig vollziehe, und dass sie nicht durch Mangel oder zu grosse Verdünnung der Salpetersäure bei der Bildung schlecht färbender und durch Kalihydrat unfällbarer Zwischenproducte still halte.

III. Trennung und Reinigung der Nitrosulfosäuren.

Wie vorerwähnt, empfehlen wir die directe Nitrirung der rohen Naphtolsulfosäuren. Dagegen trennen oder reinigen wir die entstandenen Farbstoffe.

Die in Krystallnadeln ausgeschiedene Binitronaphtolmonosulfosäure wird mechanisch von der Mutterlauge getrennt, aus wenig Wasser umkrystallisirt und in die Handelsform eines leicht löslichen Ammon- oder Natriumsalzes übergeführt. Oder man stellt das schwer lösliche Kaliumsalz dar und reinigt letzteres durch Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisiren.

Die in der sauren Mutterlauge verbleibenden Nitrosulfosäuren werden an Kalk gebunden, in Form löslicher Kalksalze von dem gleichzeitig entstandenen Gyps getrennt, durch Umsetzung mittelst Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcarbonat in die entsprechenden Alkalisalze umgewandelt und letztere durch Eindampfen und Krystallisiren vollends gereinigt.

Man kann indessen auch sämmtliche Nitrosulfosäuren sofort in ihre Kalksalze überführen, aus der Lösung derselben die schwer löslichen Kalisalze der Binitrosulfosäuren abscheiden und die davon getrennte Mutterlauge eindampfen bezw. krystallisiren lassen.

Patentansprüche[1]):

1. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Alphanaphtols, insbesondere der Naphtoltrisulfosäure, welche bei der Behandlung

[1]) In Folge einer Nichtigkeitsklage der Farbenfabrik von A. Leonhardt & Co. gegen vorstehendes Patent wurde durch eine motivirte Entscheidung des Reichsgerichts (v. 28. Juni 1890) dem Patentanspruch folgende Fassung gegeben:

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von in Wasser löslichen, gelb färbenden Nitrosulfosäuren des α-Naphtols, insbesondere von Binitronaphtolsulfosäuren, welches in den zwei Abschnitten verläuft:

a) Sulfosäuren des α-Naphtols, insbesondere die Naphtoltrisulfosäure, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure kein Binitronaphtol, sondern dessen Sulfosäuren entstehen lassen, zu dem Zwecke, um jene gelb färbenden Nitrosulfosäuren zu gewinnen, und auf dem in der Patentschrift unter I. beschriebenen Wege oder unter Anwendung der in der Patentschrift bezeichneten Nitrirungsprobe oder auf einem durch Anwendung dieser Nitrirungsprobe gewonnenen Wege darzustellen;

b) die auf einem unter a) bezeichneten Wege gewonnenen Sulfosäuren des α-Naphtols, so wie unter II. der Patentschrift beschrieben, zu nitriren, und so die oben bezeichneten Nitrosulfosäuren darzustellen.

Vergl. hierüber auch P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation **2**, S. 215. Auf eine Anzahl von ausländischen Patenten sei an dieser Stelle nur hingewiesen, da sie nichts Neues bringen und nach dem Erlöschen des D. R.-P. Nr. 10785, dessen Umgehung sie bezweckten, gegenstandslos geworden sind. So die amerikanischen Pat. Nr. 324615, L. Vignon; Nr. 289543, Levinstein; die englischen Pat. Nr. 9808, 1884; Nr. 5692, 1882 u. a.

mit Salpetersäure kein Binitronaphtol, sondern dessen Sulfosäuren entstehen lassen.

2. Verfahren zur Darstellung der Nitrosulfosäuren des Alphanaphtols und insbesondere der Binitronaphtolsulfosäuren, durch Nitriren der vorerwähnten Naphtolsulfosäuren.

Darstellung von Alphanaphtylamintrisulfosäure und Verwendung derselben zur Gewinnung von Binitronaphtolmonosulfosäure.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

D. R.-P. Nr. 22545 vom 2. September 1882 ab.

Das von uns aufgefundene Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes (einer Binitronaphtolmonosulfosäure) beruht auf der gleichzeitigen Einwirkung von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen in saurer Lösung auf Naphtylamintrisulfosäure.

Wir geben zunächst die Beschreibung der Herstellung der bislang unbekannten Trisulfosäure des Alphanaphtylamins, und dann das Verfahren zur Umwandlung dieser Trisulfosäure in den gelben Farbstoff an.

I. Darstellung der Alphanaphtylamintrisulfosäure.

Es hat sich für die Gewinnung der Trisulfosäure des Alphanaphtylamins als vortheilhaft erwiesen, das Naphtylamin zunächst in die Monosulfosäure zu verwandeln und diese weiter zu sulfoniren.

Man trägt einen Theil der schwer löslichen Alphanaphtylaminmonosulfosäure unter Abkühlung mit kaltem Wasser in drei bis vier Theile rauchender Schwefelsäure (40 Proc. SO_3) ein und erhitzt diese Mischung langsam auf 120°, bei welcher Temperatur das Erhitzen noch sechs bis zehn Stunden fortgesetzt wird.

Das Sulfonirungsproduct wird nun in kaltes Wasser gegossen. Nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit mit Kalkmilch wird der gebildete schwefelsaure Kalk entfernt und die Lauge eingedampft. Der Rückstand besteht aus dem Calciumsalz der Alphanaphtylamintrisulfosäure, welches ohne weitere Reinigung verarbeitet werden kann. Die Trisulfosäure kann natürlich auch durch Einwirkung sonstiger Sulfonirungsmittel auf die Alphanaphtylaminsulfosäure erhalten werden, z. B. durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin oder reiner Schwefelsäure (H_2SO_4) bei Gegenwart wasserentziehender Mittel.

Aus Naphtylamin und rauchender Schwefelsäure entstehen nur geringe Mengen Trisulfosäure.

II. Darstellung einer Binitronaphtolmonosulfosäure aus Alphanaphtylamintrisulfosäure.

Die Umwandlung der Trisulfosäure in den gelben Farbstoff mittelst eines Gemisches von salpetriger Säure und Salpetersäure geht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_4(SO_3H)_3NH_2 + HNO_2 + 2\,HNO_3 + H_2O$$
$$= C_{10}H_4(NO_2)_2SO_3HOH + 2\,SO_4H_2 + 2\,H_2O + N_2$$

vor sich und kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Wir sind schliesslich bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben:

10 kg alphanaphtylamintrisulfosaurer Kalk, 3 bis 4 kg salpetrigsaures Natron und 6 kg Chilisalpeter werden in einem grossen Gefässe in 30 Liter Wasser kochend gelöst, dann wird eine ebenfalls kochende Mischung von 8 kg englischer Schwefelsäure mit 8 kg Wasser in jene Lösung eingegossen.

Sobald die unter Rothgelbfärbung entstehende starke Stickstoffentwickelung aufgehört hat, wird mit Potasche neutralisirt. Es entsteht ein dicker gelbbrauner Brei von dem in Wasser schwer löslichen Kaliumsalz der Binitronaphtolmonosulfosäure, der abgepresst und umkrystallisirt wird.

Durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Natron gewinnt man schliesslich das Natriumsalz des gelben Farbstoffes.

Patentanspruch: Darstellung einer Binitronaphtolmonosulfosäure aus dem Alphanaphtylamin durch Umwandlung des letzteren in seine Trisulfosäure [1]) und Behandlung derselben mit einem Gemisch von salpetriger Säure und Salpetersäure.

Brillantgelb nannte die Firma: The Schöllkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo (Amerika) einen gelben Farbstoff, welcher das Natriumsalz einer nitrirten α-Naphtoldisulfosäure ist (D. R.-P. Nr. 40571 vom 23. December 1885). Dieser Farbstoff wurde im Jahre 1884 von Mensching entdeckt. Als Ausgangsmaterial dient α-Naphtalinsulfosäure, welche nitrirt wird. Das hierbei gebildete, aus zwei isomeren Nitronaphtalinsulfosäuren bestehende Product wird reducirt und dann diejenige Amido-α-naphtalinsulfosäure (α-Naphtylaminsulfosäure S) isolirt, deren Natriumsalz das schwerer lösliche ist. Durch Diazotiren und Kochen der wässerigen Lösung überführt man

[1]) Das hier angegebene Verfahren zur Darstellung von α-Naphtylamintrisulfosäuren, von denen hier die Säure 1, 2, 4, 7 in Betracht kommt, liefert sehr schlechte Ausbeuten; glatter erhält man die Säure durch Sulfuriren von 1, 7- oder 1, 4, 7-Naphtylaminsulfosäuren (vergl. den Abschnitt über Naphtalinderivate), doch ist diese Darstellungsweise des Naphtolgelb S in keinem Falle mit der des D. R.-P. Nr. 10785 concurrenzfähig.

diese Naphtylaminsulfosäure in eine entsprechende α-Naphtolsulfosäure und sulfurirt letztere weiter zu einer α-Naphtoldisulfosäure, deren Natriumsalz mit Salpetersäure nitrirt das Brillantgelb liefert.

Gelbes, beim Erhitzen nicht verpuffendes und in Wasser lösliches Pulver. Zusatz von Salzsäure färbt die gelbe Lösung heller, Natronlauge scheidet einen orangegelben Niederschlag aus, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit sich wieder löst.

Die Constitution des Farbstoffes ist vermuthlich $OH : NO_2 : NO_2 : SO_3H = 1:2:4:8$.

Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoldisulfosäure und von Farbstoffen aus derselben.

Schöllkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo (Staat New-York, V. S. A.).

D. R.-P. Nr. 40571 vom 23. December 1885 ab.

A. Als Ausgangspunkt dient die α-Naphtalinmonosulfosäure. Wird letztere Säure nitrirt, so entstehen zwei Nitromonosulfosäuren, welche, nach bekannter Methode reducirt, zwei neue Naphtylaminsulfosäuren geben. Durch ungleiche Löslichkeit ihrer Salze sind sie leicht von einander zu trennen. Zum Unterschied von einander sollen die Säuren verschieden bezeichnet werden. Die, welche ein leicht lösliches Natriumsalz bildet, soll mit „Naphtylaminsulfosäure L“, und die, welche ein schwer lösliches Natriumsalz bildet, mit „Naphtylaminsulfosäure S“ bezeichnet werden.

Diazotirt man die Naphtylaminsulfosäure S und kocht dann die Diazotirung mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, so erhält man eine neue Oxysäure (Naphtolmonosulfosäure). Diese neue Naphtolmonosulfosäure soll mit „Naphtolmonosulfosäure S“ bezeichnet werden und dient zur Darstellung der neuen, in diesem Patent beschriebenen Naphtoldisulfosäure.

Darstellung, erster Weg, aus Naphtolmonosulfosäure S.

100 kg der erwähnten Naphtolmonosulfosäure S werden in zwei bis drei Theile concentrirter Schwefelsäure (66° B.) langsam eingetragen und im Wasserbade so lange erwärmt, bis Alles in Disulfosäure übergegangen ist, was an vollständiger Löslichkeit der Masse in Wasser zu sehen ist. Ist dieser Punkt eingetreten, wird die Schmelze in Wasser gegossen und später auf übliche Weise das Natronsalz gebildet, welches dann zur Farbstoffbildung verwendet werden kann. Statt wie vorgeschrieben, kann die Schwefelsäure in allen den Formen und Verbindungen, in welchen sie bekannterweise Sulfosäuren bildet, zur Darstellung unserer neuen Naphtoldisulfosäure angewendet werden. Auch

die warme Sulfurirung ist nicht erforderlich, da dieselbe auch ohne Erwärmung nur bei längerer Zeitdauer in gleicher Weise verläuft.

Darstellung, zweiter Weg, aus Naphtylaminsulfosäure S.

Statt die Naphtylaminsulfosäure S zuerst in Naphtolmonosulfosäure S überzuführen und aus dieser dann die neue Naphtoldisulfosäure darzustellen, wird die Naphtylaminsulfosäure S mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure behandelt, und man bekommt eine Naphtylaminmonosulfosäure S, welche leicht in die entstehende Oxysäure (unsere neue Naphtoldisulfosäure) überzuführen ist.

100 kg Naphtylaminsulfosäure S werden langsam in 300 kg rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. Anhydridgehalt bei Vermeidung von Erwärmung eingetragen. Dann wird im Wasserbade erhitzt, bis eine Probe vollständig im Wasser löslich ist, und auf Alkalizusatz grüne Fluorescenz zeigt. Die fertige Schmelze wird in Wasser gegossen, mit Kalk neutralisirt und in bekannter Weise in das Natriumsalz übergeführt. Letzteres Salz krystallisirt aus concentrirter Lösung aus und wird gepresst und getrocknet. 50 kg dieses trockenen Natriumsalzes werden in ca. 500 Liter Wasser gelöst und mit 22 kg Schwefelsäure zu 66° B. versetzt. Nachdem bis ca. 5° C. abgekühlt ist, lässt man 10 kg Nitrit (auf das 10fache verdünnt) langsam einlaufen. Nach einigen Stunden lässt man die erhaltene Diazoverbindung in angesäuertes kochendes Wasser einlaufen.

Die gebildete Oxysäure wird mit Kalk neutralisirt und nach bekannter Weise in das Natriumsalz übergeführt. Letzteres krystallisirt aus concentrirter Lösung und wird dann gepresst und getrocknet. Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene neue Naphtoldisulfosäure giebt werthvolle und theilweise prachtvolle rothe Farbstoffe, wenn man sie mit folgenden Körpern combinirt:

mit Anilin „ Toluidin „ Xylidin und deren Homologen	sowie den Sulfosäuren dieser Körper,
mit α-Naphtylamin „ β-Naphtylamin	und deren Sulfosäuren,
mit Amidoazobenzol „ dessen Homologen	und den Sulfosäuren dieser Körper.

B. 100 kg des Natriumsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure werden in 200 Liter Wasser gelöst, und in diese concentrirte Lösung lässt man langsam 65 kg Salpetersäure von ca. 40° B. einlaufen. Dieses Gemisch wird auf 60 bis 70° C. erwärmt, worauf sich nach einiger Zeit der gebildete gelbe Farbstoff (Brillantgelb genannt) in Krystallen abscheidet, das Ganze wird mit Wasser verdünnt und mit Potasche

neutralisirt. Das schwer lösliche Kaliumsalz fällt nach kurzer Zeit aus. Der Farbstoff wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Statt die Nitrirung in wässeriger Lösung vorzunehmen, wendet man die erhaltene Naphtoldisulfosäure als Schmelze an, wie sie bei Ueberführung der Monosulfosäure in die Disulfosäure erhalten wird. Die Nitrirung verläuft hier wie in wässeriger Lösung.

Ist der Farbstoff gebildet und ausgefällt, wird er durch Filtriren und Abpressen von der Schwefelsäure befreit, dann in Potasche gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtoldisulfosäure S, darin bestehend, dass Naphtalin-α-monosulfosäure nitrirt, die Nitrosäure reducirt und von den zwei entstandenen Amidonaphtalin-α-monosulfosäuren diejenige, deren Natriumsalz schwer löslich ist (Säure S), entweder diazotirt, dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Naphtol-α-monosulfosäure übergeführt und weiter sulfurirt wird, oder indem die Säure S sulfurirt, dann diazotirt und in Naphtoldisulfosäure übergeführt wird.
2. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe durch Combination der Naphtoldisulfosäure S mit den Diazoverbindungen von Anilin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin und Amidoazobenzol.
3. Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Naphtoldisulfosäure S.

Croceïngelb.

Durch Nitriren der β-Naphtol-8-monosulfosäure bildet sich nach den Angaben des nachstehenden D. R.-P. Nr. 18027 ein gelber Farbstoff, welcher jedoch keine technische Verwendung gefunden hat. Einmal steht derselbe an Färbekraft dem Naphtolgelb S bedeutend nach, sodann liefert die Patentvorschrift eine sehr ungünstige Ausbeute. Letztere wird etwas verbessert, wenn man die der β-Naphtolsulfosäure entsprechende β-Naphtylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 20760) diazotirt und die Diazoverbindung mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Der hierbei entstehende Farbstoff hat die Zusammensetzung einer Dinitro-β-naphtolmonosulfosäure.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_4(NO_2)_2OH . SO_3K$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet lange gelbe Nadeln (R. Nietzki und J. Zübelen, Ber. 1889, **22**, 455).

Nr. 18027. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung des Croceïnscharlachs, des Croceïngelb und anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

D. R.-P. Nr. 18027 vom 18. März 1881.

I.

Die Darstellung von Farbstoffen aus den Disulfosäuren des Betanaphtols ist unter D. R.-P. Nr. 3229 patentirt. Die Einwirkung der bisher bekannten Monosulfosäure des Betanaphtols auf Diazoverbindungen ergiebt nur wenige technisch verwendbare Farbenreactionen. Es ist uns jedoch gelungen, eine neue Betanaphtolsulfosäure, und mittelst derselben theils durch Einwirkung auf Diazoverbindungen, theils durch Nitrirung werthvolle neue Farbstoffe darzustellen, deren Bereitung wie folgt beschrieben wird:

Betanaphtolmonosulfosäure entsteht nach Schaeffer (Ann. Chem. **152**, 296), indem man Betanaphtol mit dem zweifachen Gewicht englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist; mittelst des Bleisalzes wird die Säure in reinem Zustande gewonnen.

Wenn man jedoch den Sulfonirungsprocess derart leitet, dass die Einwirkungsdauer der überschüssigen Schwefelsäure auf bereits gebildete Naphtolmonosulfosäure möglichst abgekürzt und zu hohe Temperatur vermieden wird, so entsteht neben der von Schaeffer beschriebenen eine zweite isomere Naphtolmonosulfosäure, die sich in allen ihren Eigenschaften sehr wesentlich von ersterer unterscheidet. Insbesondere ist es das verschiedene Verhalten gegen Salpetersäure, durch welches die neue Sulfosäure sich sehr scharf von der von Schaeffer beschriebenen unterscheidet. Denn während aus der letzteren sich keine Nitroproducte isoliren lassen, liefert unsere neue Sulfosäure beim Behandeln mit Salpetersäure mit grosser Leichtigkeit Nitroverbindungen, deren Kalisalze Wolle und Seide schön gelb färbende krystallinische Verbindungen sind.

Ausserdem wird die Verschiedenheit der beiden isomeren Monosulfosäuren durch die verschiedene Löslichkeit der neutralen Natronsalze in 90proc. Spiritus bewiesen.

Das neutrale Natronsalz der von Schaeffer beschriebenen Betanaphtolmonosulfosäure $C_{10}H_6\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases}$ bleibt in siedendem Spiritus von 90 Proc. so gut wie ungelöst, während das neutrale Natronsalz der neuen Alphasäure sich darin mit grosser Leichtigkeit löst und sich beim Erkalten des Alkohols in schönen, äusserst hygroskopischen Krystallen abscheidet.

Zur Erzielung einer reichlichen Ausbeute an Alphamonosulfosäure des Betanaphtols verfahren wir folgendermaassen:

100 kg Betanaphtol, fein gepulvert und von Feuchtigkeit befreit, werden möglichst rasch in 200 kg englische (66er) Schwefelsäure eingerührt; das Gemisch erwärmt sich schnell von selbst, wobei eine Temperatur von 50 bis 60^0 nicht überschritten werden soll, weil bei nur wenig höherer Temperatur und Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure die neue Sulfosäure sehr rasch in die gewöhnliche übergeht. Sehr bald hat sich das Naphtol in der Schwefelsäure gelöst; sobald dieser Punkt eingetreten ist, was in der Regel nicht länger als 10 bis 15 Minuten dauert, und was man am besten daran erkennt, dass Diazobenzol mit einer herausgenommenen ammoniakalischen Lösung der Sulfosäure eine klare Farblösung giebt, wird die Schmelze in kaltes Wasser eingerührt. Dieselbe enthält alsdann ein Gemisch von zwei verschiedenen Sulfosäuren des Betanaphtols.

Von den gebildeten Monosulfosäuren werden auf übliche Weise die neutralen Natronsalze dargestellt und getrocknet. Das rohe Salzgemisch wird mit drei bis vier Theilen kochendem Spiritus von 90 Proc. behandelt und heiss abfiltrirt. Das Natronsalz der von Schaeffer beschriebenen Monosulfosäure bleibt hierbei fast vollständig ungelöst, das Salz der neuen Sulfosäure dagegen geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten des Weingeistes in schönen, grossen, spiritushaltigen Krystallen ab, welche mechanisch von der Mutterlauge befreit werden.

Dieses spritlösliche Salz giebt in Combination mit Diazoverbindungen seifen- und lichtechte Farbstoffe; deren Nuance durchgängig gelber ist als diejenige der aus der gewöhnlichen Betanaphtolmonosulfosäure hergestellten Azofarbstoffe.

Zur Erzielung eines scharlachrothen Farbstoffes, der sich gleich gut auf Wolle und Baumwolle färbt, und den wir Croceïnscharlach nennen, verfährt man auf folgende Weise:

50 kg Amidoazobenzolmonosulfosäure werden in 500 Liter Wasser unter Zusatz der nöthigen Menge Ammoniak gelöst, auf ca. 5^0 C. abgekühlt, hierauf 80 kg Salzsäure und 13 kg salpetrigsaures Natron von 100 Proc. zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen lässt man die gebildete Diazoazobenzolmonosulfosäure langsam in eine Lösung von 75 kg krystallisirter Alphamonosulfosäure des Betanaphtols in 500 Liter Wasser und 140 kg 10proc. Ammoniaks einlaufen. Der Farbstoff bildet sich direct nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}NC_6H_4N{=}NCl\end{cases}}_{\text{Diazoazobenzolmonosulfosäure}} + C_{10}H_6\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases} + 2\,NH_3$$

$$= C_6H_4\begin{cases}SO_3NH_4\\N{=}NC_6H_4{-}N{=}NC_{10}H_6\end{cases}\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases} + NH_4Cl;$$

er wird ausgesalzen und durch Umlösen gereinigt.

4*

Verwenden wir freies Amidoazobenzol anstatt dessen Monosulfosäure zur Azotirung, so erhalten wir einen Farbstoff, der eine etwas gelbere, dabei aber ausserordentlich klare Nuance besitzt. Die Homologen des Amidoazobenzols und deren Monosulfosäuren geben entsprechend blauere Nuancen. Diazobenzol und seine Homologen liefern mit der neuen Alphamonosulfosäure rothgelbe, ins Orange ziehende Töne, Alphadiazonaphtalin einen blaurothen, Betadiazonaphtalin einen mehr ziegelrothen Farbstoff.

II.

Die Alphamonosulfosäure des Betanaphtols giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure in wässeriger Lösung (im Gegensatz zu der von Schaeffer beschriebenen Monosulfosäure) Nitroproducte, deren Alkalisalze schön gelbe, in Wasser leicht lösliche Farbstoffe sind. Zur Herstellung eines Farbstoffes, den wir Croceïngelb nennen, verfahren wir in folgender Weise:

10 kg krystallisirte Alphamonosulfosäure des Betanaphtols werden in 20 kg Wasser gelöst und, nachdem durch Kochen der in den Krystallen vorhandene Spiritus verdampft ist, bei 40 bis 50° C. 15 kg Salpetersäure von ca. 50 Proc. zugesetzt. Nach mehrtägigem Stehen bei 30 bis 40° hat sich die Nitrirung vollzogen; die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, wobei sich das Kalisalz des Farbstoffes als gelbes Krystallmehl abscheidet. Es wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Bei dieser Operation halten wir uns an Temperaturen und Mengenverhältnisse nicht gebunden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines in Alkohol leicht löslichen neutralen Natronsalzes der Monosulfosäure des Betanaphtols und zur Darstellung von neuen Farbstoffen durch Einwirkung dieses Salzes auf Diazoverbindungen.
2. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, Nitroderivaten der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols, durch Nitrirung der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols.

Nitronaphtylaminsulfosäuren.

Die Nitrirung von α- und β-Naphtylaminsulfosäuren scheint in der Mehrzahl der Fälle nur dann quantitativ zu verlaufen, wenn die Amidogruppe zuvor durch Acetyliren geschützt wurde (vergleiche R. Nietzki und Zübelen, Ber. 1889, 22, 451), doch lassen sich einige derselben auch durch directe Einwirkung von Salpetersäure in einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure in Nitroderivate überführen. Hierzu gehören namentlich die β-Naphtylamin-8-monosulfosäure (C. Immerheiser, D. R.-P. Nr. 57 023) und die α-Naphtylamin-6- und -7-monosulfosäuren (L. Cassella & Co., D. R.-P. Nr. 73 502),

deren Nitroderivate die Eigenschaft zeigen, Wolle und Seide in saurem Bade intensiv und rein gelb zu färben. Die Verbindungen kommen nicht in den Handel, da die im Vergleich zu Naphtolgelb S wesentlich höheren Herstellungskosten die angeblichen Vorzüge nicht aufzuwiegen scheinen.

Einige isomere Nitronaphtylaminsulfosäuren finden sich in dem Abschnitt über Naphtalinderivate beschrieben.

Verfahren zur Darstellung von Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure.

Dr. Carl Immerheiser in Würzburg.

D. R.-P. Nr. 57023 vom 15. Juli 1890 ab.

Es ist bis jetzt nicht bekannt gewesen, dass man Nitronaphtylaminsulfosäuren durch directes Nitriren von Naphtylaminsulfosäuren darstellen kann.

Gewisse Sulfosäuren des β-Naphtylamins lassen sich, wie jetzt gefunden worden ist, in Nitro-β-naphtylaminsulfosäuren überführen, wenn man sie, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, der Einwirkung starker Salpetersäure unterwirft.

Die so entstehenden Nitroamidosäuren besitzen die unerwartete Eigenschaft, auf Wolle und Seide aus schwach saurem Bade mit schön gelber Farbe aufzufärben.

Im Nachfolgenden ist die Darstellung derjenigen Nitroamidosulfosäure, welche sich von der β-Naphtylamin-α-sulfosäure des Patentes Nr. 20760 („Badische Säure") ableitet, beschrieben:

22,3 kg Naphtylaminsulfosäure werden in 220 kg concentrirte englische Schwefelsäure eingetragen und unter Kühlung mit einer Mischung von 11,2 kg Salpetersäure (specif. Gew. 1,47 bis 1,51) und 45 kg englischer Schwefelsäure versetzt. Nach einiger Zeit, etwa 12 Stunden, wird die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich die Nitronaphtylaminsulfosäure ausscheidet, welche abfiltrirt und gewaschen wird.

Zur weiteren Reinigung der Säure führt man sie in ihr Ammoniaksalz über, welches aus der concentrirten Lösung in braunrothen oder rothen Nädelchen auskrystallisirt; es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Durch Versetzen der wässerigen Lösung dieses Salzes mit einer Mineralsäure erhält man die freie Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure in Form eines schwach gefärbten, z. B. blassgelblichbraunen Niederschlages. Dieselbe färbt Wolle und Seide, wie angegeben, mit gelber Farbe. Sie ist verschieden von den seither dargestellten Nitronaphtylaminsulfosäuren.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure [1], darin bestehend, dass man die β-Naphtylaminsulfosäure in concentrirter schwefelsaurer Lösung nitrirt.

Nr. 73502. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α-Nitro-α-naphtylamin-β-sulfosäuren.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

D. R.-P. Nr. 57023 vom 5. März 1892 ab.

Von Nietzki und Zübelen ist ein Nitroderivat der Naphthionsäure dargestellt worden (Ber. **22**, 451). Während dieses Product keine tinctorialen Eigenschaften besitzt, ist ein Nitroderivat der β_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure in der Patentschrift Nr. 57023 als gelber Farbstoff beschrieben.

Farbstoffe von ungleich grösserer Intensität und Reinheit entstehen, wenn man von gewissen α-Naphtylamin-β-sulfosäuren ausgeht. Nitrirt man die Naphtylaminsulfosäuren $\alpha_1 \beta_3$ und $\alpha_1 \beta_4$ (welche aus den Nitroderivaten der Naphtalin-β-sulfosäure erhalten werden und von Clève als β- und δ-Säure unterschieden worden sind), so erhält man Farbstoffe, welche dem Naphtolgelb in Ton und Reinheit ebenbürtig sind und es an Echtheit übertreffen.

Man kann von dem Gemisch beider Säuren ausgehen, wie es in der Technik zunächst erhalten wird, oder auch die beiden Isomeren trennen und einzeln nitriren.

Beispiel: 22,3 kg $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure werden in 5 Thln. Monohydrat gelöst und unter Kühlen 150 kg Salpeterschwefelsäure von 43 Proc. HNO_3 Gehalt eingetragen, so dass die Temperatur 10° C. nicht übersteigt. Nach einer halben Stunde giesst man das Nitrirungsgemisch auf Eis, wobei sich die Nitrosäure als pulveriger Niederschlag ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Säure in reinem Zustande.

Die α-Nitro-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure ist in heissem Wasser ziemlich löslich und fällt beim Erkalten als amorphes, rothbraunes Pulver aus. Sie liefert eine schwer lösliche, gelb gefärbte Diazoverbindung, die mit Phenolen in normaler Weise reagirt. Das Natron-, Kali- und Ammoniaksalz bilden nadelförmige, leicht lösliche Krystalle.

Die Nitrirung der $\alpha_1 \beta_3$-Säure verläuft analog. Die α-Nitro-α_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure ist schwerer löslich, als die $\alpha_1 \beta_4$-Verbindung und wird beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in Form hellgelber Krystalle erhalten.

Natron- und Ammoniaksalz sind intensiv gefärbt und sehr leicht

[1]) Hinsichtlich der Constitution der Säure ($NH_2 : NO_2 : SO_3H = 2:6:8$) vergl. P. Friedländer u. Lucht, Ber. 1895, **26**, 3038.

löslich, das Kalisalz wird aus concentrirter Lösung in prismatischen Krystallen erhalten. Die Diazoverbindung der Säure ist schwer löslich und von gelber Farbe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Nitro-α-naphtylamin-β-sulfosäuren, welche Wolle in saurem Bade schwefelgelb färben durch Nitrirung von α-Naphtylamin-β-sulfosäure $\alpha_1\beta_3$ oder $\alpha_1\beta_4$ (als Gemisch oder einzeln) in Lösung von concentrirter Schwefelsäure bei Temperaturen von 0 bis 30° C.

Nitrodiphenylaminfarbstoffe.

Durch Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Concentration lässt sich Diphenylamin in eine Reihe gelb gefärbter Nitroderivate überführen, welche je nach der Zahl der eintretenden Nitrogruppen mehr oder weniger saure Eigenschaften zeigen, mit Alkalien lösliche Salze bilden und die thierische Faser direct gelb anfärben. Als Farbstoffe haben sich diese Verbindungen, von denen das Hexanitrodiphenylamin (Aurantia) noch das meiste praktische Interesse beansprucht, auf die Dauer nicht einzubürgern vermocht. Dasselbe gilt von den unsymmetrisch substituirten Nitrodiphenylaminsulfosäuren, welche E. Nölting und v. Salis-Mayenfeld (D. R.-P. Nr. 42276) bei Einwirkung von Dinitrobenzol resp. Pikrylchlorid auf Amine und deren Sulfosäuren erhielten.

Ein hauptsächlich für die Seidenfärberei bestimmter gelber Farbstoff, der gewöhnlich als Citronin in den Handel gebracht wird, besteht aus nitrirtem Diphenylaminorange (Orange IV, siehe darunter), enthält aber häufig auch wechselnde Mengen von nitrirten Diphenylaminen, die sich bei der Nitrirung durch Spaltung des Azofarbstoffes bilden.

Aurantia (Kaisergelb)

ist das Ammonium- oder Natriumsalz des Hexanitrodiphenylamins. Kopp entdeckte diesen Farbstoff im Jahre 1873 und Gnehm [1]) untersuchte seine Eigenschaften.

Das Hexanitrodiphenylamin, $NH\begin{cases}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_2(NO_2)_3\end{cases}$, bildet sich beim starken Nitriren des Diphenylamins (und Methyldiphenylamins?) und wohl auch nach Austin beim Nitriren des bei 216° schmelzenden Tetranitrodiphenylamins; ein Isomeres liefert das bei 205° schmelzende Tetranitrodiphenylamin. Aus Eisessig krystallisirt es in hellgelben Nadeln, welche nach Gnehm bei 238° schmelzen. In Alkohol ist es

[1]) Berl. Ber. 1874, 7, 1399; 1876, 9, 1245. Siehe Mertens, ibid. 1878, 11, 845. Post, Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe 2, 456.

ziemlich löslich, fast gar nicht in Wasser und in Aether. Trotzdem das Hexanitrodiphenylamin ein Amin ist, zeigt es in Folge der Anwesenheit so vieler Nitrogruppen den Charakter einer Säure, indem sein Imidwasserstoff sich durch Metalle vertreten lässt, wobei gut charakterisirte Salze entstehen.

Ammoniumsalz, $N(NH_4)[C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Dasselbe bildet gewöhnlich den Aurantia genannten Farbstoff des Handels, welcher glänzende rothbraune Nadeln darstellt. Seine bräunlichgelbe Lösung wird durch Salzsäure hellgelb gefärbt; Bleiessig fällt den Farbstoff aus, Bleiacetat-, Baryum-, Kobalt- und Nickelsalze bewirken keine Niederschläge. Das Zinksalz zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit aus.

Von einigen Seiten ist behauptet worden, dass Arbeiter, welche mit Aurantia zu thun hatten, und Personen, welche damit gefärbte Kleidungsstoffe trugen, von Hautausschlägen befallen worden seien, doch ist nach den Untersuchungen von Salkowski und Ziurek [1]) Aurantia nicht giftig. Möglich also, dass manche Individuen dem Farbstoff gegenüber Empfindlichkeit zeigen, andere aber nicht, oder dass eine dem Handelsproduct manchmal anhängende fremdartige Beimischung jene Symptome bewirkt hatte (?).

Aurantia färbt Seide und Wolle in mit Schwefelsäure angesäuertem Bade schön goldgelb und soll besonders zum Färben von Leder dienen. Eine aus Aurantia und Safrosin hergestellte Farbmischung führte im Handel den Namen Coccin.

Die mit Aurantia gefärbte Faser wird bei Behandlung mit Salzsäure hellgelb. Alkalien verändern wenig. Zinnchlorürlösung wandelt beim Erwärmen die Farbe in Dunkelbraunroth um. Cyankalium liefert eine der Pikrinsäure sehr ähnliche Farbenreaction. Gegen Licht sind die Färbungen äusserst unecht und verwandeln sich nach kurzer Zeit in Schmutzigbraun.

Unreines Tetranitrodiphenylamin wurde (mit Seife gemischt) von Brooke, Simpson u. Spiller eine Zeit lang als Citronin in den Handel gebracht. R. Meldola, Chem. News 37, 56.

Nitrirte Diphenylaminsulfosäuren.

Nölting und v. Salis-Mayenfeld beschrieben im D. R.-P. Nr. 42276 vom 31. August 1882 die Darstellung gelber bis brauner Farbstoffe, welche durch Sulfurirung von Nitroderivaten des Diphenylamins oder anderer secundärer oder tertiärer Basen erhalten werden. Obgleich diese Farbstoffe nicht mehr dargestellt werden und das Patent erloschen ist, so besitzen seine Angaben doch besonders darum wissenschaftlichen Werth, weil sie auch die Gewinnung jener Nitrosulfosäuren auf einem ganz anderen Wege lehren, nämlich durch Einwirkung von Nitrohalogenkörpern auf Amidosäuren.

[1]) Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe 3, 622.

So wird z. B. die Trinitrodiphenylaminsulfosäure nicht nur durch Sulfuriren von Trinitrodiphenylamin erhalten, sondern auch beim Erhitzen von Sulfanilsäure resp. deren Salzen mit Pikrylchlorid, dem Chlorid der Pikrinsäure, $C_6H_2\begin{matrix}Cl\\(NO_2)_3\end{matrix}$.

Die Trinitrodiphenylaminsulfosäure bildet gelbe, wie auch ihre Alkalisalze, in Wasser lösliche Krystalle. Die Lösung der Säure oder ihrer Salze färben Seide und Wolle aus saurem Bade gelb.

Einen gelbbraunen Farbstoff bildet die Tetranitronaphtylphenylsulfosäure, welche aus Sulfanilsäure und Chlortetranitronaphtalin (letzteres an Stelle des Pikrylchlorids) erhalten wird. Auch durch Chlordinitrobenzol kann das Pikrylchlorid ersetzt werden und statt Sulfanilsäure lässt sich Amidoazobenzolsulfosäure (Echtgelb) oder Phenylamidoazobenzolsulfosäure (Diphenylaminorange) verwenden.

Die mit Chlortetranitronaphtalin entstehenden Farbstoffe sind braun, die mit Pikrylchlorid (Chlortrinitrobenzol) und Chlordinitrobenzol gebildeten sind orangegelb. Sämmtliche Farbstoffe färben Seide und Wolle aus saurem Bade.

Verfahren zur Darstellung gelber, oranger und brauner Farbstoffe.

Dr. E. Nölting und Dr. E. von Salis-Mayenfeld
in Mülhausen (Elsass).

D. R.-P. Nr. 42276 vom 31. August 1882 ab.

Die von uns entdeckten Farbstoffe bestehen aus den Sulfosäuren nitrirter secundärer und tertiärer aromatischer Amine oder tertiärer Amine, die zwei aromatische und ein fettes Radical enthalten.

Sie werden erhalten:

I. durch Sulfonirung der entsprechenden Nitramine;

II. durch Einwirkung aromatischer Halogennitroverbindungen auf aromatische Amidosulfosäuren.

I.

Bekanntlich wirken Halogennitrokörper, vorausgesetzt, dass die Nitrogruppen zum Halogen in Ortho- oder Para-, zu einander aber in Metastellung sich befinden, leicht auf Amine ein, indem unter Säureabspaltung ein secundäres oder tertiäres Nitramin gebildet wird. So entsteht z. B. aus Dinitrochlorbenzol und Anilin mit Leichtigkeit unsymmetrisches Dinitrodiphenylamin. Die so erhaltenen Nitramine sind Farbstoffe, die aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit und sonstiger unliebsamer Eigenschaften keine technische Verwendung finden konnten.

Wir haben nun beobachtet, dass dieselben durch Ueberführung in Sulfosäuren zu brauchbaren Pigmenten gemacht werden können.

Einige der von uns zur Sulfonirung verwendeten Nitramine waren schon bekannt; der bei Weitem grössere Theil ist zuerst von uns dargestellt worden.

Wir erhalten dieselben durch Einwirkung von Chlordinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid), Orthochlordinitrotoluol, Parachlordinitrotoluol, Chlordinitronaphtalin, Chlortrinitronaphtalin, Chlortetranitronaphtalin auf folgende Amine: Anilin, Toluidin (Ortho- und Para-), die Xylidine, Methyl-, Aethylanilin und Homologe, Diphenylamin, Phenyltolyl- und Ditolylamine, die Dinaphtylamine, Amidoazobenzol, seine Homologen und Substitutionsproducte, wie Aethyl- und Phenylamidoazobenzol, Amidoazonaphtalin, Benzidin, Diamidotriphenylmethan, Leukanilin.

Alle so erhaltenen Nitramine lassen sich durch Behandeln mit gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure, mit Schwefelsäurechlorhydrin oder mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Metaphosphorsäure in wasserlösliche Sulfosäuren überführen, die Wolle und Seide ohne Beize in gelben bis braunen Tönen anfärben.

II.

Wir haben im Weiteren gefunden, dass die aromatischen Halogennitroverbindungen nicht nur auf die Amine selbst, sondern auch auf die Sulfo- und Carboxylderivate derselben einwirken, und auf diese Weise direct wasserlösliche Farbstoffe erzeugt werden können.

Die bei dieser zweiten Methode zur Anwendung kommenden Halogennitroverbindungen sind die gleichen, wie bei der ersten Methode. Mit denselben werden combinirt die folgenden Amidosäuren: Sulfanilsäure, Metaamidobenzolsulfosäure, die Toluidin-, Xylidin-, Alpha- und Betanaphtylaminsulfosäuren, die Sulfosäuren des Diphenylamins, der Phenyltolylamine, der Ditolylamine, der Phenyl- und Tolylnaphtylamine, der Dinaphtylamine, des Benzidins; Amidoazobenzolmono- und Amidoazobenzoldisulfosäure (die im Echtgelb des Handels vorhanden sind), die Homologen derselben, Aethyl- und Phenylamidoazosulfosäuren, die einen Benzol- und einen Naphtalinkern enthalten.

Die einzelnen Verbindungen dieser beiden Classen werden auf die gleiche Weise dargestellt. Es wird also genügen, die beiden Methoden je an wenigen Beispielen zu erläutern, zu welchen wir die Farbstoffe wählen, die uns vorläufig das meiste technische Interesse zu bieten scheinen.

Trinitrodiphenylaminsulfosäure nach Methode I.

Trinitrodiphenylamin 1 Thl.
wird langsam eingetragen in Schwefelsäure von
etwa 40 Proc. Anhydridgehalt . . . 2 bis $2^1/_2$ Thle.

unter Vermeidung allzu grosser Wärmeentwickelung. Man lässt einige Zeit stehen, bis alles Nitramin sulfonirt ist, giesst alsdann in etwa

20 Thle. Wasser und stellt in üblicher Weise das Calciumsalz dar, aus dem sich leicht die freie Säure oder andere Salze erhalten lassen.

Statt mit rauchender Schwefelsäure zu arbeiten, kann man auch einfach das Nitramin in etwa 5 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure von 66° B. lösen und auf dem Wasserbade erwärmen, bis das Product in Wasser löslich geworden ist. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben.

Je nach der Natur des Nitramins können die Quantität und die Concentration der Säure, sowie die Dauer der Einwirkung innerhalb gewisser Grenzen variiren; der allgemeine Verlauf der Reaction und die Isolirung des Farbstoffes sind aber die gleichen.

Trinitrodiphenylaminsulfosäure nach Methode II.

Sulfanilsäure	3 Thle.	(1 Mol.)
oder die entsprechende Menge eines Sulfanilates, Pikrylchlorid	3 „	(1 „)
Natriumacetat	2 bis $2^1/_2$ „	

in concentrirter wässeriger Lösung werden so lange unter Rückfluss gekocht, bis alles Pikrylchlorid verschwunden ist. Die Reaction wird sehr beschleunigt, wenn man in geschlossenen Gefässen unter Druck arbeitet, bei 120° bis höchstens 150°.

Der erhaltene Krystallbrei wird abgepresst, um ihn von dem gebildeten Chlornatrium und der Essigsäure zu trennen, und entweder direct oder nach vorhergehender Ueberführung in das Natrium- oder ein anderes Salz als gelber Farbstoff verwendet. Zur Reinigung kann entweder die freie Säure oder eines ihrer Salze aus Wasser krystallisirt werden.

Die Trinitrodiphenylaminsulfosäure sowie ihre Salze bilden in Wasser, besonders in heissem, lösliche gelbe Krystalle. Sie färben Seide und Wolle auf saurem Bade direct mit gelben Tönen an.

Ersetzt man in obenstehender Reaction das Pikrylchlorid (4 Thle.) durch Chlortetranitronaphtalin (5,5 Thle.), so erhält man die Tetranitronaphtylphenylsulfosäure. Dieselbe ist in ihren Eigenschaften der vorigen sehr ähnlich, nur färbt sie in gelbbraunen Nuancen.

Von besonderem technischem Interesse sind noch die Verbindungen, welche man erhält, indem man Pikrylchlorid, Chlorbinitrobenzol und Chlortetranitronaphtalin auf Echtgelb (Amidoazomono- oder Amidoazodisulfosäure) und auf Diphenylaminorange (Phenylamidoazobenzolsulfosäure) einwirken lässt. Die Reaction verläuft ganz wie oben; die anzuwendenden Verhältnisse sind:

Amidoazobenzoldisulfosäure	35 Thle.
oder Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure . .	35 „
Natriumacetat	40 bis 45 „
in concentrirter wässeriger Lösung	20 „

Chlorbinitrobenzol		20 Thle.
bezw. Pikrylchlorid		25 „
bezw. Chlortetranitronaphtalin		35 „

Die so erhaltenen Farbstoffe sind orange, insofern sie sich von Chlorbinitro- und Chlortrinitrobenzol, braun, falls sie sich vom Chlortetranitronaphtalin ableiten; sie färben Wolle und Seide auf saurem Bade ohne Beize an.

Patentansprüche: Darstellung wasserlöslicher gelber, oranger und brauner Farbstoffe

1. durch Sulfonirung der im Obigen unter I. erwähnten Nitramine, und zwar im Speciellen des Trinitrodiphenylamins, Tetranitronaphtylphenylamins, des Di- und Trinitrophenylamidoazobenzols, des Tetranitronaphtylphenylamidoazobenzols, mit rauchender oder gewöhnlicher Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Metaphosphorsäure;
2. durch Einwirkenlassen aromatischer Halogennitroverbindungen, und zwar besonders Chlorbinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol (Pikrylchlorid) und Chlortetranitronaphtalin, auf aromatische Amidosulfosäuren, und zwar im Speciellen Sulfanilsäure, die Amidoazobenzolsulfosäure (Echtgelb des Handels) und Phenylamidoazobenzolsulfosäure (Diphenylaminorange des Handels).

Nitroso- resp. Isonitrosofarbstoffe.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf tertiäre aromatische Amine und Phenole bilden sich häufig stickstoffhaltige Derivate, welche man früher mit dem gemeinsamen Namen Nitrosoverbindungen bezeichnete. In diesen Substanzen wurde die einwerthige „Nitrosogruppe“ NO— angenommen. Nachdem indessen H. Goldschmidt (Ber. 1884, **17**, 213, 399) Nitrosophenole auch aus Chinonen und Hydroxylamin erhalten hat, ist es wahrscheinlicher, dass diesen Verbindungen nicht die Constitution $C_xH_y\langle{}^{OH}_{NO}$, sondern $C_xH_y\langle\!\langle{}^{O}_{N.OH}$ zukommt. Die Gruppe $=N.OH$ bezeichnet man zum Unterschied von der Nitrosogruppe —NO als „Isonitrosogruppe“, und nennt die eine solche enthaltenden Derivate des Phenols resp. Chinons „Chinonoxime“. Bei der Entstehung der letzteren aus Phenolen und salpetriger Säure muss eine Umlagerung angenommen werden, indem das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe an die NO-Gruppe überspringt. Die Annahme, dass umgekehrt bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon eine Atomverschiebung eintritt, und hier ein wahres Nitrosophenol gebildet wird, ist deshalb unwahrscheinlich, weil Hydroxylamin bei weiterer Einwirkung auf Nitrosophenol (Chinonoxim) ein Chinon-

dioxim, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N.OH\\N.OH\end{smallmatrix}$, erzeugt (Nietzki und Kehrmann, Ber. 1887, 20, 613), und weil α-Alkylhydroxylamine mit Chinonen dieselben Aether liefern, die man durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Nitrosophenolsalze erhält (J. L. Bridge, Ann. 277, 79).

Aehnlich liegen die Verhältnisse wohl auch hinsichtlich der Constitution der Nitrosoderivate tertiärer und secundärer Amine, die vermuthlich ebenfalls keine Nitrosogruppe enthalten. Sie gehen durchgängig beim Behandeln mit Alkalien in Nitrosophenole über, andererseits allerdings auch ebenso leicht bei der Oxydation in wahre Nitrokörper, für welche eine Chinonformel anzunehmen vorläufig keine zwingenden Gründe vorliegen (vergl. S. 1).

Sämmtliche Verbindungen dieser Gruppe sind gefärbt, jedoch als Farbstoffe praktisch nicht verwerthbar. So färbt salzsaures Nitrosodimethylanilin Haut, Wolle etc. intensiv gelb, indessen lässt sich die Färbung bei fortgesetztem Waschen schliesslich fast vollständig wieder entfernen. Auch die meist gelben bis braungelben Nitrosophenole besitzen nicht hinreichende Farbstärke und Verwandtschaft zur Faser, um als solche in der Färberei benutzt werden zu können.

Dagegen gestattet eine andere eigenthümliche Eigenschaft vieler derselben praktische Verwendung. Diejenigen, welche die Nitrosogruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung enthalten, d. h. eigentlich die o-Chinonoxime, liefern mit gewissen Metalloxyden intensiv gefärbte, schwer zersetzliche Salze, Lacke, die sich in fest anhaftender Form auf der Faser fixiren lassen. Sie färben mit Metalloxyden imprägnirte Stoffe, sie sind Beizenfarbstoffe.

Die Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen, erlangen übrigens nicht nur die Phenole selbst durch Behandlung mit salpetriger Säure, sondern bisweilen auch Farbstoffderivate derselben, wie die Azoverbindungen des Resorcins, die durch Nitrosiren in Beizenfarbstoffe übergeführt werden.

Diese Eigenschaft, beständige Metalllacke zu bilden, wurde zuerst am Dinitrosoresorcin beobachtet; sie scheint sämmtlichen Orthochinonoximen zuzukommen. Als leicht darstellbar in der Färberei verwerthet werden ausser obigem indess nur einige o-Nitrosonaphtolderivate, die sich von α- oder β-Naphtol resp. deren Sulfosäuren, sowie von einigen Dioxynaphtalinen ableiten, und ebenfalls als α- oder β-Oxime des β-Naphtochinons aufzufassen sind.

Grüne Eisensalze geben zunächst die einfachsten Repräsentanten dieser Reihe, das α-Nitroso-β-naphtol und das β-Nitroso-α-naphtol, deren Darstellung im Laboratorium am besten durch Einwirkung von Nitrit auf die alkoholische, mit 1 Mol. Zinkchlorid versetzte Lösung der Naphtole in der Hitze vorgenommen wird. Die in Alkohol unlöslichen Zinksalze der hierbei gebildeten Nitrosonaphtole

werden durch ihre Abscheidung der weiteren Zersetzung entzogen (vergl. H. Köhler, D. R.-P. Nr. 25469; R. Henriques u. Ilinski, Ber. 1885, **18**, 704; ferner Fuchs, Ber. 1875, **8**, 625; Stenhouse und Groves, Ann. **189**, 145; Worm, Ber. 1882, **15**, 1816). Beide Verbindungen finden unter der Bezeichnung Gambin R und J eine beschränkte Verwendung.

Eine ähnliche Verwendung, namentlich für Druckzwecke, gestattet auch die Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols.

α-Nitroso-β-naphtol wurde ferner zur Trennung von Nickel und Kobalt vorgeschlagen; mit letzterem liefert es in verdünnter essigsaurer Lösung eine purpurrothe unlösliche, gegen verdünnte Salzsäure beständige Verbindung $(C_{10}H_6ONO)_3Co$, während der mit Nickelsalzen entstehende braungelbe Niederschlag $(C_{10}H_6ONO)_2Ni$ von Salzsäure zersetzt und gelöst wird (Ilinski und v. Knorre, Ber. 1885, **18**, 699).

Neben diesen Verbindungen wurden eine Zeit lang auch die Nitrosoderivate einiger Dioxynaphtaline in den Handel gebracht (namentlich Nitrosodioxynaphtalin, Dioxin, A. Leonhardt u. Co., D. R.-P. Nr. 55204), doch scheint der wesentlich höhere Herstellungspreis die event. Vortheile ihrer Anwendung nicht aufgewogen zu haben.

Technisch wichtiger sind die in Wasser löslichen Eisensalze einiger Nitrosonaphtolsulfosäuren, auf deren Verwerthbarkeit für Färbereizwecke zuerst durch ein Patent der Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans u. Co., D. R.-P. Nr. 28065, hingewiesen wurde, namentlich der Nitrosoverbindung der sogen. Schaeffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure, deren Eisennatriumsalz als Naphtolgrün in den Handel kommt.

Die technische Darstellung sämmtlicher Farbstoffe dieser Gruppe erfolgt durch Einwirkung von Natriumnitrit und verdünnter Mineralsäure auf die verdünnte wässerige Lösung des betreffenden Phenols; sie verläuft in der Mehrzahl der Fälle glatt. Es liegt deshalb auch kaum das Bedürfniss vor, diese Methode durch Zusatz von Schwermetallsalzen zur Nitrosirungsflüssigkeit, welche in manchen Fällen die Abscheidung schwer löslicher Nitrosophenolsalze zur Folge hat, zu modificiren, wie es H. Köhler in dem (erloschenen) Patent Nr. 25469 beabsichtigt.

Verfahren zur Darstellung von Nitrosophenolen mittelst Metallnitriten.

Hugo Köhler in Dresden.

D. R.-P. Nr. 25469 vom 31. Mai 1883 ab.

Bei den bisherigen Darstellungsmethoden der Nitrosophenole durch Natriumnitrit und Essigsäure oder durch Nitrosylsulfat bezw. Nitrosylchlorid veranlasst die frei werdende salpetrige Säure die Bildung bedeutender Mengen harziger Nebenproducte.

Das Auftreten derselben wird verhindert, wenn man Nitrite anwendet, welche durch die Phenole selbst entweder in der Kälte oder beim Erwärmen zerlegt werden unter Bildung von Nitrosophenolsalzen.

Anstatt die durch Phenole zersetzbaren Nitrite selbst anzuwenden, ist es vortheilhafter, Gemische von Kalium- oder Natriumnitrit mit löslichen Metallsalzen in äquivalenten Mengen zu verwenden, in deren Lösungen man die leicht zersetzbaren Nitrite als vorhanden annehmen kann.

Man kann auf diese Weise auch Lösungen von Metallen benutzen, deren Nitrite für sich nicht existiren.

Die bei dieser Reaction in Betracht kommenden Nitrite sind diejenigen aller Metalle, mit Ausnahme derjenigen der Alkalien und der alkalischen Erden.

Die angeführte Reaction findet andererseits Anwendung auf die einwerthigen Phenole, ausgenommen diejenigen, deren Parastellung besetzt ist, auf die zweiwerthigen Phenole, mit Ausnahme des Hydrochinons, auf die dreiwerthigen Phenole und auf das Alpha- oder Betanaphtol.

Zur weiteren Erläuterung meines Verfahrens beschreibe ich die Darstellung von Nitrosophenol und Nitrosobetanaphtol.

I.

20 Thle. krystallisirter Kupfervitriol werden in ca. 120 Thln. Wasser gelöst und dazu 10 Thle. Phenol und eine concentrirte Lösung von 7 Thln. Natriumnitrit gebracht.

Das Ganze wird darauf unter häufigem Umrühren auf höchstens 40° C. erwärmt, bis das Phenol verschwunden ist, und eine Probe der Flüssigkeit beim Ansäuern keine salpetrige Säure mehr entwickelt. Nach dem Erkalten wird der gebildete Niederschlag von Nitrosophenolkupfer durch Schwefelsäure zerlegt und das Nitrosophenol abfiltrirt.

II.

20 Thle. Zinkvitriol und 4,8 Thle. Natriumnitrit werden in etwa der zehnfachen Menge Wasser gelöst, darin 10 Thle. fein gepulvertes Betanaphtol suspendirt und einige Zeit auf 60 bis 70° erwärmt, bis alles Natriumnitrit verschwunden ist. Alsdann wird Säure zugesetzt, einige Zeit stehen gelassen, bis das Zinksalz vollständig zerlegt ist, und filtrirt. Analog verfahrend, erhält man sämmtliche von mir oben bezeichnete Nitrosophenole.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Nitrosophenol, Nitroso-o- und -m-kresol, Nitrosoresorcin, Nitrosoorcin, Nitrosoalpha- und -betanaphtol durch Einwirkung der entsprechenden Phenole auf die Nitrite des Magnesiums, Zinks, Aluminiums, Eisens, Chroms, Mangans, Zinns, Bleies und Kupfers bezw. auf Lösungen von Salzgemischen, in welchen die Existenz der angeführten Nitrite angenommen werden darf.

Diisonitrosoresorcin, Dichinoyldioxim, $C_6H_2[=O]_2.(NOH)_2 + 2H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung gab Fitz (Ber. 1875, 8, 631) folgendes Verfahren an:

Resorcin (1 Mol.) wird in der 50fachen Wassermenge gelöst; zu der nahe auf 0° C. abgekühlten Flüssigkeit setzt man Essigsäure (2 Mol.) und in Wasser gelöstes Kaliumnitrit (2 Mol.) (zweckmässig einen kleinen Ueberschuss wegen der Unreinheit des Handelsproductes). Aus der sich dunkel färbenden Flüssigkeit scheidet sich nach kurzer Zeit das saure Kaliumsalz des Diisonitrosoresorcins als grünlicher Niederschlag ab. Nach Verlauf einer Viertelstunde giesst man die ganze Masse in verdünnte Schwefelsäure (2 Mol.). Nach einstündigem Stehen wird das in gelblichen Flocken abgeschiedene Diisonitrosoresorcin abfiltrirt und nach dem Auswaschen aus heissem Wasser oder besser aus heissem 50proc. Alkohol umkrystallisirt.

An der Luft färbt sich die heisse Lösung rasch braun, in Folge von Oxydation. — Die Ausbeute beträgt 80 Procent der theoretischen.

Bequemer erfolgt die Darstellung durch allmählichen Zusatz verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer verdünnten Lösung gleicher Molecüle Resorcin und Natriumnitrit in der Kälte.

Das Diisonitrosoresorcin bildet gelblichgraue oder gelblichbraune glänzende Krystallblättchen, welche bei 100° wenig Wasser abgeben, aber bei 115° verpuffen. In kaltem Wasser sind sie schwer löslich, leichter in heissem; auch kalter Alkohol, Methylalkohol und Aceton lösen es schwer; aus heissem Alkohol fällt der Körper amorph aus. In Aether und Benzol ist er ganz unlöslich.

Der Umstand, dass kein Lösungsmittel den Körper in der Kälte leicht löst, macht seine Reindarstellung etwas schwierig, da die heissen Lösungen sich an der Luft rasch bräunen.

Das Diisonitrosoresorcin treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus und zersetzt theilweise auch die Acetate.

Die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser.

Das saure Natriumsalz, $C_6H_2(NO)_2OH.ONa$, durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen darzustellen, bildet ein dunkelgrünes, krystallinisches, schwer lösliches Pulver; das saure Ammoniumsalz ist ein grünlichbraunes Pulver.

Die neutralen und basischen Salze anderer Metalle sind amorphe, schwer lösliche Niederschläge. Sie werden auf Zusatz der neutralen Natriumsalzlösung zu den Lösungen der betreffenden Metallsalze erhalten.

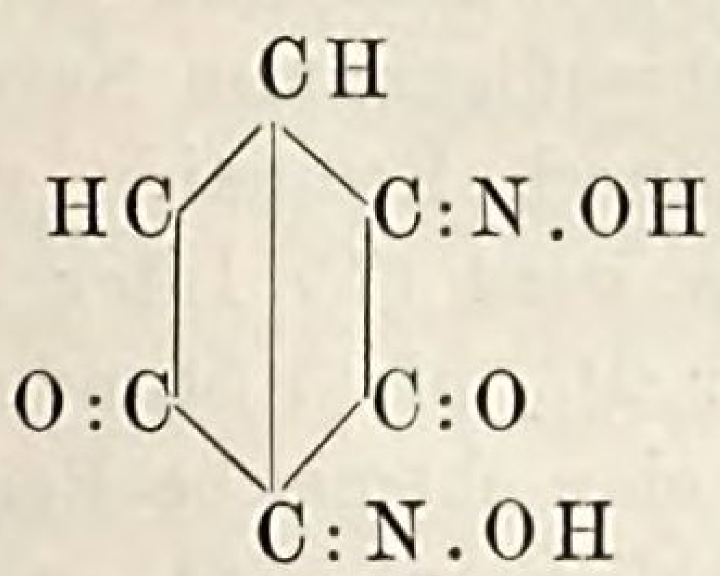
Farbe der Niederschläge:

Baryumsalz: grün,
Calciumsalz: grünlichgrau,
Silbersalz: grau,
Bleisalz: braunroth,
Kupfersalz: braunroth,
Quecksilberoxydulsalz: braunroth,
Eisenoxydulsalz: blaugrün,
Ferrichlorid: zuerst tiefgrüne Färbung, dann dunkelgrüner Niederschlag.

Diisonitrosoresorcin wird von ganz verdünnter Salpetersäure selbst in der Kälte in Trinitroresorcin umgewandelt. Kaliumpermanganat und Ferridcyankalium zerstören es schon in der Kälte.

Zinn und Salze überführen den Isonitrosokörper glatt in Diamidoresorcin.

Die Constitution des Diisonitrosoresorcins wird nach St. v. Kostanecki (Berl. Ber. 1887, 20, 3133) durch die Formel



ausgedrückt. Die mit Metallsalzen zu erhaltenden Lacke sind vielleicht als metallorganische Verbindungen aufzufassen, da sie sich in Alkalilaugen lösen.

Das Diisonitrosoresorcin des Handels bildet ein bräunlichgraues Pulver und wird (nach Angabe von Nölting, s. Schulz, Chemie des Steinkohlentheers 2, 37) in der Baumwollfärberei benutzt. Zur Erzielung eines seifen- und lichtechten Dunkelgrüns (Solidgrün, Echtgrün) wird Eisenbeize verwendet, wobei aus neutralem oder ganz schwach saurem Bade zu färben ist und ein Kalkgehalt des Wassers durch Essigsäure abgestumpft werden muss. Mit Campeche zusammen liefert das Diisonitrosoresorcin ein schönes, echtes Schwarz Weisse Muster auf gefärbtem Grunde sind durch Reserviren der Beize oder weniger gut durch Aetzen der gefärbten Waare mit Zinnsalz und Salzsäure zu erhalten.

(Ueber einen aus Resorcinsulfosäure und salpetriger Säure darstellbaren braunen Farbstoff s. u.)

Ein Reductionsproduct(?) des Dinitrosoresorcins beschrieb H. D. Kendall in dem (erloschenen) Patent Nr. 54615. Es bildet sich bei Einwirkung von hydroschwefliger Säure und kam eine Zeit lang unter

der Bezeichnung „Essaein“ in den Handel. Nähere Angaben scheinen darüber nicht vorzuliegen.

Verfahren zur Darstellung eines braunen Farbstoffes aus Dinitrosoresorcin.

Henry Davis Kendall in Lowell (V. St. A.).

D. R.-P. Nr. 54615 vom 6. Juni 1889 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines echten braunen, „Essaeine“ genannten Farbstoffes durch Einwirkung hydroschwefligsaurer Salze auf Dinitrosoresorcin. Wird derselbe mittelst der üblichen Beizen und Verfahrungsweisen auf die zu färbenden Gewebe gebracht, so verleiht er diesen eine glänzende reine Farbe, die gegen die Einwirkung von Luft, Licht, Seife, Säure und Alkalien ausserordentlich widerstandsfähig ist.

Beispiel: 3 Gew.-Thle. Dinitrosoresorcin in Teigform mit einem Wassergehalt von etwa 25 Proc. werden in ein mit einem Rührwerk versehenes irdenes Gefäss gebracht und nach und nach 1 Gew.-Thl. einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ($NaHSO_2$) zugesetzt, die in bekannter Weise durch Reduction von Natriumbisulfit durch metallisches Zink erhalten wird (75 Liter Natriumbisulfitlösung von 25^0 B., 10 kg Zink; Dauer $2^1/_2$ bis 3 Stunden). Diese Mischung wird beständig gerührt, wobei eine chemische Reaction eintritt und Wärme entwickelt wird, die allmählich auf 57^0 C. steigt, welchen Temperaturgrad sie beibehält, bis die Reaction nach etwa einer Stunde beendet ist. Die resultirende, den neuen Farbstoff enthaltende Flüssigkeit hat eine röthlichbraune Farbe. Der Farbstoff ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol, schwach sauren oder alkalischen Lösungsmitteln löslich; in Benzin hingegen ist er fast unlöslich. Baumwolle kann mit dem „Essaeine“ mittelst der üblichen Beizen gefärbt werden; am besten eignen sich dazu aber Chrombeizen, da hierdurch Färbungen erzielt werden, die ausserordentlich rein und glänzend und echt gegen alle Einwirkungen von Seife, Licht, Luft, Säuren und Alkalien sind.

Wolle und Seide können ebenfalls unter Anwendung der bekannten Verfahren damit gefärbt werden.

Patentanspruch: Die Herstellung eines echten braunen, in Wasser, Alkohol, schwach sauren oder alkalischen Lösungsmitteln löslichen, in Benzin dagegen unlöslichen Farbstoffes durch Behandlung von Dinitrosoresorcin mit einem hydroschwefligsauren Salze.

Verschiedene Versuche, ausser Resorcin andere Hydroxylderivate der Benzolreihe in färbende Nitrosoderivate überzuführen, haben bisher nicht zu praktischen Consequenzen geführt. Von theoretischem Interesse

ist die in dem erloschenen Patent Nr. 48491 beschriebene Reaction, nach welcher bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Salicylsäure bei Gegenwart von Eisenchlorid als Endproduct ein dunkelgrüner Niederschlag eines Eisensalzes von unbekannter Zusammensetzung entsteht. Für die technische Verwerthung ist die Menge desselben eine zu geringe, doch verdient die Reaction nähere Untersuchung, da es sich hier vermuthlich um Bildung eines der in der Benzolreihe kaum bekannten o-Chinonoxime handelt.

Unbekannter Zusammensetzung (und ohne technischen Werth) sind ferner auch die braunen Producte, welche H. J. Walder (D. R.-P. Nr. 40897) aus Phenol-p-sulfosäure resp. Resorcinsulfosäure und salpetriger Säure erhielt.

Verfahren zur Darstellung grüner Nitrosofarbstoffe.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

D. R.-P. Nr. 48491 vom 13. November 1888 ab.

Wird Salicylsäure in eine Nitrosoverbindung übergeführt und diese der Einwirkung von Eisenchlorid ausgesetzt, so erhält man einen Farbstoff, welcher Wolle luft- und lichtecht grün anfärbt.

In Folge der Beziehungen der Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe besitzt dieser Körper auch die Eigenthümlichkeit, Lacke zu bilden, und färbt daher Wolle, welche mit Chrom vorgebeizt ist, walkecht an. Die Schwierigkeit zur Herstellung dieses Farbstoffes besteht vor Allem in der Darstellung der Nitrososalicylsäure.

Man verfährt am besten in der Weise, dass man salicylsaures Natron in Wasser löst, die für 1 Mol. berechnete Menge Nitrit hinzufügt und darauf durch Essigsäure die salpetrige Säure frei macht, ohne die Salicylsäure abzuscheiden. Nach einigem Stehen ist die Bildung der Nitrosoverbindung vollendet. Fügt man nun zu dieser Lösung die für $^1/_2$ Mol. Nitrososalicylsäure berechnete Menge Eisenchlorid hinzu, und lässt den sich darauf ausscheidenden rothbraunen Niederschlag 24 Stunden stehen, so bildet sich die Eisenverbindung dieses Nitrosokörpers, welche am besten in Pastenform zur Färbung von Wolle benutzt wird.

10 kg Salicylsäure werden in 500 Liter Wasser und in der erforderlichen Menge Alkali gelöst. Man fügt 5 kg salpetrigsaures Natron hinzu, und lässt so lange Essigsäure zutropfen, bis die Lösung stark sauer reagirt. Nach 12stündigem Stehen hat sich die Nitrosoverbindung in Form einer gelben Lösung gebildet, zu der nunmehr $7^1/_2$ kg technisches Eisenchlorid hinzugefügt werden. Man lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wodurch sich der anfänglich rothbraune Niederschlag in einen dunkelgrünen umwandelt, der abfiltrirt jenen grünen Farbstoff darstellt.

Man kann die Bildung der Eisenverbindung auch dadurch beschleunigen, dass man die Nitrosoverbindung auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch die Ausbeute jedoch bedeutend vermindert wird.

Der so gebildete Farbstoff zeichnet sich vor allen anderen bisher bekannten analogen Producten durch seine grössere Stärke, seine Eigenthümlichkeit, gebeizte Wolle zu färben, und durch die Walkechtheit der mit demselben erzielten Färbungen aus, so dass er als Cöruleïnersatz Verwendung finden kann.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer grün färbenden Eisenverbindung durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Nitrososalicylsäure.

Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von salpetriger Säure bezw. Nitriten auf die Monosulfosäuren von Phenolen.

Dr. Hans Jacob Walder in Unterstrass bei Zürich (Schweiz).

D. R.-P. Nr. 40897 vom 5. Januar 1887 ab.

Farbstoff aus Phenolsulfosäure.

Man erhitzt 1 Mol. Phenol mit 1 Mol. englischer Schwefelsäure von 66° B. auf 135° C., bis die Masse hellbraun ist, dann lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen, bringt diese Lösung auf eine Temperatur von 40 bis 45° C. und setzt dieser Flüssigkeit auf 1 Mol. Phenol nach und nach 1 Mol. festes Kalium- oder Natriumnitrit unter Umrühren hinzu, dabei darauf achtend, dass die Temperatur 50° C. nicht übersteigt. Ist alles Nitrit zugesetzt, so lässt man die breiige Masse erkalten und setzt hernach das 10- bis 15fache Volumen vollständig gesättigter Kochsalzlösung hinzu, rührt das Gemisch gut um und lässt es darauf mehrere Stunden ruhen.

Der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und bei mässiger Temperatur getrocknet.

Der Farbstoff ist mit brauner Farbe in Wasser löslich.

Farbstoff aus β-Naphtolsulfosäure.

Man erhitzt 1,5 Gew.-Thle. β-Naphtol mit 1 Gew.-Thl. englischer Schwefelsäure von 66° B. auf 160° C. unter Umrühren, bis die Masse mit bräunlicher Farbe in Wasser sich klar löst. Hierauf lässt man etwas erkalten, verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen, erwärmt die Lösung auf 40 bis 50° C. und setzt auf 1 Mol. β-Naphtol 1 Mol. festes Kalium- oder Natriumnitrit unter fleissigem Umrühren nach und nach hinzu, dabei darauf achtend, dass die Temperatur 50° C. nicht übersteigt.

Wenn alles Nitrit zugesetzt ist, so lässt man erkalten und setzt zu der breiigen Masse das 10- bis 15fache Volumen vollständig ge-

sättigter Kochsalzlösung hinzu, rührt die Flüssigkeit gut um und lässt hierauf mehrere Stunden ruhen; alsdann filtrirt man ab, wäscht den Niederschlag mit wenig kaltem Wasser aus, presst denselben ab und trocknet ihn bei mässiger Temperatur.

Der Farbstoff löst sich mit braunrother Farbe in Wasser.

Farbstoff aus Resorcinmonosulfosäure.

Man erhitzt 11 Gew.-Thle. Resorcin mit 10 Gew.-Thln. englischer Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren auf 135° C., bis die Masse tief kirschroth gefärbt ist. Hierauf lässt man etwas abkühlen, verdünnt mit Wasser aufs doppelte Volumen und bringt die Lösung auf eine Temperatur von 40 bis 50° C. Sodann setzt man zu der Flüssigkeit auf 1 Mol. Resorcin nach und nach 1 Mol. festes Kalium- oder Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren hinzu, dabei darauf achtend, dass die Temperatur 50° C. nicht übersteigt. Ist alles Nitrit zugesetzt, so lässt man erkalten und setzt zu dem Brei ungefähr das 10- bis 15-fache Volumen vollständig gesättigter Kochsalzlösung hinzu, rührt gut um, lässt mehrere Stunden ruhen; hierauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und getrocknet.

Der Farbstoff ist mit brauner Farbe löslich. Auf gleiche Weise lassen sich aus anderen Phenolen Farbstoffe erzeugen.

I. Eigenschaften des Farbstoffes aus Phenolsulfosäure.

Der Farbstoff aus Phenolsulfosäure ist in Wasser leicht löslich mit brauner Farbe; Essigsäure löst ihn ebenfalls leicht mit röthlichbrauner Farbe. In Schwefelsäure, sowohl concentrirter wie verdünnter, ist der Farbstoff leicht löslich; in ersterer mit dunkelbrauner, in letzterer mit brauner Farbe. Salpetersäure (concentrirte) löst den Farbstoff sehr leicht, während concentrirte Salzsäure nur wenig davon aufnimmt.

Die Alkalilösungen, Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak lösen den Farbstoff sehr leicht mit gelbbrauner Farbe. In Alkohol ist der Farbstoff ziemlich leicht löslich.

Wird die wässerige Lösung des Farbstoffes mit Alaunlösung versetzt, so entsteht eine braune milchige Färbung. Beim Hinzufügen von Chlorbaryumlösung scheidet sich der Farbstoff in braunen Flocken aus, ebenso fällt Bleiacetat einen dunkelbraunen flockigen Niederschlag. Beim Hinzusetzen von Gerbsäurelösung wird keine Veränderung bemerkt, ebenso wird die Lösung durch Eisenvitriol nicht verändert, während Eisenoxydsulfat den Farbstoff in braunen, Eisenchlorid denselben in rothbraunen Flocken fällt. Zinnchlorid zu der wässerigen Lösung gesetzt, bewirkt eine braune Trübung; Zinnchlorür scheidet

dagegen einen schmutziggrünen Niederschlag aus. Kalkwasser verändert die Lösung nicht.

Schwefelammonium färbt die Lösung etwas gelber. Zinkstaub und Schwefelsäure entfärben die Farbstofflösung. Beim Zusetzen von Chlorkalklösung scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der beim Erwärmen langsam entfärbt wird.

Seide wird auf angesäuertem Bade vom Farbstoff egal gefärbt. Baumwolle färbt sich mit Alaun, Tannin oder Eisenoxydsulfat gebeizt in braunen Tönen. Das Ausfärben hat sehr langsam zu geschehen.

II. Eigenschaften des Farbstoffes aus β-Naphtolsulfosäure.

Der Farbstoff aus β-Naphtolsulfosäure ist in Wasser mit braunrother Farbe leicht löslich; von Essigsäure wird derselbe ebenfalls leicht mit braunrother Farbe gelöst. Schwefelsäure löst den Farbstoff leicht, concentrirte mit dunkelvioletter, verdünnte mit braunrother Farbe. In concentrirter Salpetersäure löst sich der Farbstoff leicht mit braunrother Farbe. Concentrirte Salzsäure löst wenig, verdünnte Salzsäure dagegen mehr von dem Farbstoff.

In Alkalien, Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak löst sich der Farbstoff leicht mit gelbgrünbrauner Farbe auf.

Alkohol nimmt den Farbstoff leicht mit braunrother Farbe auf.

Aus der wässerigen Lösung fällt Alaun beim Kochen einen braunen Niederschlag; Chlorbaryum zu der wässerigen Lösung gesetzt, scheidet violettbraune Flocken aus. Wird die wässerige Lösung mit Bleiacetat gekocht, so entsteht eine braune Fällung. Beim Hinzufügen von Gerbsäure ist keine Veränderung bemerkbar. Eisenvitriol färbt die Lösung des Farbstoffes gelbbraun; auf Zusatz von Eisenoxydsulfat wird dagegen ein brauner Niederschlag ausgeschieden, ebenso entsteht beim Hinzufügen von Eisenchlorid ein schwarzbrauner Niederschlag. Kocht man die wässerige Lösung mit Zinnchlorid, so entsteht eine schwarzbraune Fällung. Wird Zinnchlorür zu der wässerigen Lösung zugesetzt, so entsteht erst eine gelbbraune, dann nach und nach eine dunkelgrüne Trübung. Kalkwasser färbt die Lösung gelbbraun.

Wird die Lösung mit Chlorkalklösung versetzt, so tritt allmählich Entfärbung ein. Schwefelammonium zur Farbstofflösung gesetzt, färbt dieselbe nach und nach schmutziggrün. Beim Hinzufügen von Zinkstaub und Schwefelsäure wird die Farbstofflösung rasch entfärbt.

Der Farbstoff färbt Seide auf angesäuertem Bade; Baumwolle vermag den Farbstoff nicht gut zu fixiren.

III. Eigenschaften des Farbstoffes aus Resorcinsulfosäure.

Der Farbstoff löst sich in Wasser leicht mit chocoladebrauner Farbe; Essigsäure löst den Farbstoff leicht mit gelbbrauner Farbe. In

concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff leicht löslich mit brauner Farbe, etwas weniger leicht in verdünnter. Salzsäure löst den Farbstoff sehr schwer. Von concentrirter Salpetersäure wird der Farbstoff leicht mit braunrother Farbe gelöst.

Die Alkalien, Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak lösen den Farbstoff leicht mit dunkelbraunrother Farbe. In Alkohol ist der Farbstoff leicht löslich mit gelbbrauner Farbe.

Wird die wässerige Lösung des Farbstoffes mit Alaunlösung versetzt, so entsteht nach und nach ein brauner Niederschlag; setzt man Baryumchlorid zur Lösung, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus; ebenso wird der Farbstoff durch Bleiacetat in dunkelbraunen Flocken gefällt. Eisenchlorid scheidet einen dunkelbraunen Niederschlag aus und Eisenoxydsulfat giebt eine schwarzbraune milchige Trübung; dagegen ist beim Versetzen der Lösung mit Eisenvitriol keine Einwirkung bemerkbar, ebenso wenn Gerbsäure hinzugefügt wird.

Wird die Farbstofflösung mit Kalkwasser versetzt, so färbt sich dieselbe dunkelrothbraun. Vermischt man die wässerige Lösung mit Zinnchlorid, so entsteht eine milchige braune Trübung, während Zinnchlorür einen braunen Niederschlag ausscheidet.

Beim Zusatz von Schwefelammonium zur Farbstofflösung ist keine Veränderung wahrnehmbar. Zinkstaub und Lauge oder Zinkstaub und Säure zur Farbstofflösung gesetzt, entfärben dieselbe rasch. Auf Zusatz von Chlorkalklösung zur Farbstofflösung scheidet sich ein chocoladebrauner Niederschlag aus, der beim Anwärmen langsam entfärbt wird.

Seide wird auf angesäuertem Bade vom Farbstoff egal gefärbt; Baumwolle, mit Alaun, Tannin oder Eisenoxydsulfat gebeizt, wird vom Farbstoff braun gefärbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von salpetriger Säure bezw. Nitriten auf die Monosulfosäuren von Phenol, β-Naphtol oder Resorcin, darin bestehend, dass man letztere mit englischer Schwefelsäure von 66^0 B. erhitzt, die abgekühlte Masse mit Wasser auf das doppelte Volumen bringt, diese Lösung auf 45 bis 50^0 C. erwärmt und derselben festes Kalium- oder Natriumnitrit zusetzt, darauf dem abgekühlten Brei das 10- bis 15fache Volumen vollständig gesättigter Kochsalzlösung zuführt, dann den ausgeschiedenen Farbstoff mit kaltem Wasser auswäscht und bei mässiger Temperatur trocknet.

Nitrosonaphtole (Gambin R und Y).

Beide Verbindungen, die gewöhnlich in Pastenform in den Handel kommen, finden eine sehr beschränkte Verwendung. Gambin R ist α-Nitroso-β-naphtol, das zuerst von Fuchs (Ber. 1875, 8, 1026) dargestellt wurde, und als schwer löslicher Niederschlag bei allmählichem Zusatz von Säure zu einer mit Nitrit versetzten alkalischen β-Naphtol-

lösung ausfällt (vergl. auch Stenhouse u. Groves, Ann. **189**, 146). Das Handelsproduct ist olivengrün, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelbrauner, in Alkalien mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz und färbt eisengebeizte Faser intensiv grün.

In chemisch reinem Zustande erhält man die Verbindung leicht und in guter Ausbeute nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 25469, S. 62, oder nach den Angaben von R. Henriques u. M. Ilinski (Ber. 1885, **18**, 704) durch Kochen einer Lösung von 1 Thl. β-Naphtol, 0,75 Thln. Chlorzink in 6 Thln. Sprit mit 0,5 Thln. Natriumnitrit, Ueberführen des auskrystallisirten Zinksalzes durch Natronlauge in das grüne Natriumsalz und Zerlegen des letzteren durch Säure. Aus essigsaurer Lösung fällen Kobaltsalze eine purpurrothe, gegen verdünnte Säuren beständige unlösliche Verbindung $Co.(C_{10}H_6NO_2)_3$, während der mit Nickelsalzen entstehende braungelbe Niederschlag $Ni(C_{10}H_6NO_2)_2$ durch verdünnte Salzsäure leicht zersetzt wird. Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel (Knorre und Ilinski, Ber. 1885, **17**, 701, 2728).

Von Interesse ist das Verhalten des Nitroso-β-naphtols gegen Bisulfite. Beim Erhitzen desselben mit überschüssigem Bisulfit, namentlich bei Zusatz von etwas Säure, findet Bildung der 1-Amido-2-naphtol-4-monosulfosäure statt (Böniger, Ber. 1894, **27**, 23), bei vorsichtiger Einwirkung entsteht ein wasserlösliches Additionsproduct, das sich in silbergrauen Kryställchen abscheidet und gegen Chrom- und Eisenbeizen dasselbe Verhalten zeigt, wie Nitrosonaphtol. Die Verbindung wird von Dahl u. Co., D. R.-P. Nr. 78440, zur Herstellung brauner Nuancen im Kattundruck mit Chrombeizen empfohlen und unter der Bezeichnung Sulfaminbraun in den Handel gebracht. Durch Einwirkung von Salzsäure auf die wässerige Lösung entsteht daraus neben wenig Amidonaphtolsulfosäure ein in Wasser schwer löslicher dunkelbrauner Farbstoff unbekannter Constitution. Im Gegensatz zum Nitrosonaphtol vereinigt sich seine Bisulfitverbindung ferner mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, welche sich zum Färben von gebeizter Wolle eignen. Dieselben sind, ebenso wie die Nitrosoderivate einiger anderen Azofarbstoffe, unter letzteren ausführlicher beschrieben.

Verfahren zum Drucken mit einer Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols.

Dahl u. Co. in Barmen.

D. R.-P. Nr. 78440 vom 6. Juni 1894 ab.

Lässt man eine sehr concentrirte Lösung von Natriumbisulfit bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur auf Nitroso-β-naphtol einwirken, so verflüssigt sich anfangs die Reactionsmasse, wird dann plötzlich wieder dick und bildet schliesslich einen Brei von silbergrauen

Kryställchen. Diese bilden das Natronsalz der Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols.

Wir haben nun gefunden, dass sich diese Bisulfitverbindung ganz vorzüglich zum Druck eignet, während das Nitroso-β-naphtol bisher für den Druck werthlos war. Versucht man nämlich Nitroso-β-naphtol mit metallischen Beizen zu drucken, so haften die gebildeten Lacke dem Gewebe nur stellenweise an und werden schon beim einfachen Waschen mit Wasser abgezogen. Die oben beschriebene Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols lässt sich dagegen in Folge ihrer Leichtlöslichkeit sehr gleichmässig mit Metallsalzen aufdrucken und wird erst beim Trocknen und Dämpfen in die unlöslichen Metalllacke verwandelt, welche, wenn unter diesen Umständen erzeugt, auf der Faser gleichmässig und vollkommen wasch- und seifenecht entwickelt werden.

Mit Chrombeizen entsteht ein Braun, mit Eisenbeizen ein Grün, mit Nickelbeizen ein Gelb und mit Kobaltbeizen ein Orange.

Zum Drucken auf Baumwolle verfahren wir folgendermaassen:

1. für Braun:

Stärkeverdickung	25 Thle.
essigsaures Chrom von 28° B.	5 „
Bisulfitverbindung, 20proc. Paste . . .	10 „

2. für Grün:

Stärkeverdickung	25 Thle.
essigsaures Eisen von 16° B.	5 „
Bisulfitverbindung, 20proc. Paste . . .	10 „

3. für Gelb:

Stärkeverdickung	30 Thle.
essigsaures Nickel von 18° B.	3 „
Bisulfitverbindung, 20proc. Paste . . .	6 „

4. für Orange:

Stärkeverdickung	30 Thle.
essigsaures Kobalt von 18° B.	3 „
Bisulfitverbindung, 20proc. Paste . . .	6 „

werden in bekannter Weise auf Baumwolle aufgedruckt, darauf getrocknet, gedämpft und dann in üblicher Weise geseift.

Patentanspruch: Verfahren zum Drucken mit der Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols, darin bestehend, dass man mittelst dieses Körpers in Gegenwart von Chrom-, Eisen-, Nickel- oder Kobaltbeizen und einer Verdickung auf Baumwolle druckt.

Gambin R. β-Nitroso-α-naphtol entsteht neben der isomeren 1-4-Verbindung beim Nitrosiren von α-Naphtol; in seinen färberischen

Eigenschaften gleicht es sehr dem β-Naphtolderivat und liefert wie dieses mit Eisenbeizen intensiv grüne echte Färbungen.

Mono- und Dinitrosodioxynaphtaline (Dioxin).

Im Gegensatz zum Dioxybenzol (Resorcin) liefert das technisch am leichtesten zugängliche Dioxynaphtalin von der Stellung 2-7, Schmelzpunkt 186°, beim Behandeln mit salpetriger Säure nur ein Mononitrosoderivat, dessen Darstellung und Eigenschaften in dem D. R.-P. Nr. 55 204 von A. Leonhardt u. Co. näher beschrieben sind (vergl. auch Clausius, Ber. **23**, 518). Die Verbindung kommt in Pastenform unter der Bezeichnung Dioxin in den Handel und erzeugt auf eisengebeizten Stoffen grüne, auf chromgebeizten intensiv dunkelbraune Töne.

Zu Färbe- und Druckzwecken vorgeschlagen wurden ferner eine Anzahl isomerer Verbindungen, die sich von anderen Dioxynaphtalinen ableiten. H. Erdmann (Ann. **247**, 358) beobachtete die Abscheidung einer gelben flockigen Nitrosoverbindung bei Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure auf 1-8-Dioxynaphtalin. Verwendet man hierbei moleculare Verhältnisse, so entsteht nach D. R.-P. Nr. 51 478 der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co., entweder Mono- oder Dinitrosodioxynaphtalin. Letzteres bildet einen gelben, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag, welcher sich in Natronlauge mit orangerother Farbe löst. Beide Substanzen, insbesondere aber die Dinitrosoverbindung, erzeugen auf mit Metallbeizen behandelter Wolle intensive Färbungen und geben mit Metallsalzen auf Baumwolle gedruckt braunrothe bis tiefschwarze Lacke. Angewandt werden Thonerdesulfat oder Kaliumbichromat und Oxalsäure; bei Baumwolldruck die Acetate von Eisen, Chrom und Aluminium.

Aehnliche Effecte werden hervorgerufen mit der Mononitrosoverbindung des 2-8- und des 2-6-Dioxynaphtalins, die durch Schmelzen von β-Naphtol-8- resp. -6-monosulfosäure (Croceïnsäure resp. Schäffer'sche Säure) mit Aetznatron erhalten werden können (vergl. Emmert, Ann. **241**, 369). Die technische Darstellung dieser Substanzen ist jedoch eine vorläufig noch so unbequeme, dass die in den Patenten Nr. 53 915, 53 203, 55 126, 59 268 beschriebenen Farbstoffe, über welche anderweitige Angaben bisher nicht vorliegen, eine praktische Verwendung nicht gefunden haben.

Verfahren zur Darstellung eines Mononitrosodioxynaphtalins.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim (Hessen).
D. R.-P. Nr. 55 204 vom 27. October 1889 ab.

Das Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 186° (erhalten aus α-Naphtalindisulfosäure oder β-Naphtolsulfosäure F durch Schmelzen mit

Alkalien) lässt sich nitrosiren, und zwar bildet sich auch bei Anwendung eines Ueberschusses von salpetriger Säure stets nur eine wohl charakterisirte Mononitrosoverbindung.

Zur Ausführung der Nitrosirung dienen die im Allgemeinen hierfür bekannten Methoden. Am einfachsten verfährt man folgendermaassen:

Zu einer Lösung von 1 kg Dioxynaphtalin in 200 Liter kaltem Wasser und 3 kg concentrirter Schwefelsäure setzt man allmählich eine Lösung von ca. 0,4 kg Natriumnitrit in 10 Litern Wasser so lange, als eine filtrirte Probe auf weiteren Nitritzusatz noch eine rothe Fällung liefert. Der entstandene rothe Niederschlag wird abfiltrirt, gut gewaschen und zweckmässig in Teigform verwendet.

Statt Schwefelsäure lassen sich bei diesem Verfahren auch andere Säuren, z. B. Salzsäure oder Essigsäure, verwenden.

Die Nitrosoverbindung lässt sich ferner erhalten, wenn eine alkoholische Lösung des Dioxynaphtalins mit einem Alkylnitrit, z. B. einer Lösung von Aethylnitrit, in Spiritus versetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rasch rothbraun und scheidet nach kurzem Stehen in der Kälte das Nitrosoderivat aus.

Das erhaltene Nitrosodioxynaphtalin stellt ein braunrothes Pulver dar. Es löst sich in kohlensauren Alkalien mit tiefrother Farbe und wird aus der Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit intensiv grüner Farbe. Beim Eingiessen in Wasser entsteht eine braunrothe Fällung.

Dieses Nitrosodioxynaphtalin hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, mit Metallbeizen auf Wolle schön gefärbte und widerstandsfähige Lacke zu liefern. Zu der gebeizten Baumwollfaser hat dasselbe auffallender Weise keine Affinität.

Am wichtigsten verspricht die Anwendung auf Eisenbeizen zu werden, da man auf diese Weise sehr reine hellgrüne, vollkommen echte Nuancen erzielt, die sich mit keinem anderen der bis jetzt bekannten, auf Beizen färbenden Farbstoffe erhalten lassen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Wolle auf Eisenbeize hellgrün färbenden Mononitrosodioxynaphtalins durch Behandlung des Dioxynaphtalins vom Schmelzpunkt 186° mit salpetriger Säure oder Alkylnitriten.

Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso- bezw. Dinitroso-1-8-dioxynaphtalin.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

D. R.-P. Nr. 51478 vom 1. September 1889 ab.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure auf 1-8-Dioxynaphtalin entsteht, wie von Erdmann in Liebig's Ann. d. Chem. 247, 1888, 358 beschrieben worden ist, ein flockiger, gelber Niederschlag,

welcher in Natronlauge oder Ammoniak mit intensiver Orangefärbung löslich ist. Es ist dieser Niederschlag offenbar die Nitrosoverbindung des 1-8-Dioxynaphtalins. Wiederholt man diesen Versuch unter Anwendung äquivalenter Mengen, so erhält man, je nachdem man 1 oder 2 Mol. Natriumnitrit anwendet, das Mono- oder Dinitroso-1-8-dioxynaphtalin, und zwar letzteres speciell als eine gelbe Paste, welche in kochendem Wasser löslich ist, beim Erkalten wieder ausfällt und in Natronlauge mit intensiver orangerother Farbe löslich ist.

Wir haben nun gefunden, dass diese Verbindungen die interessante und werthvolle Eigenschaft besitzen, Wolle, welche mit Metallsalzen vorgebeizt ist, tiefdunkelbraun zu färben, und mit Metallsalzen auf Baumwolle gedruckt intensive schwarze Lacke zu bilden.

Sowohl die Färbung auf Wolle, wie die gedruckten Farben auf Baumwolle sind echt gegen Luft, Licht und Wäsche.

Unser Verfahren zum Färben und Drucken dieser Nitrosoverbindungen des 1-8-Dioxynaphtalins wird am besten in folgender Weise ausgeführt.

I. Färben auf Wolle.

a) Man stellt Wolle auf schwefelsaure Thonerde von etwa 6° B. (specif. Gew. 1,043), lässt über Nacht stehen, wringt ab und kocht dieselbe dann je nach der zu erzielenden Nuance mit einer entsprechenden Menge jener Paste des Dinitroso-1-8-dioxynaphtalins.

b) Man kocht Wolle etwa vier bis fünf Stunden mit 3 proc. Kaliumbichromat und 1 Proc. Oxalsäure, Weinsäure oder Schwefelsäure, wäscht aus und färbt kochend mit jener Dinitroso-1-8-dioxynaphtalinpaste.

In beiden Fällen kann man dem Färbebade auch Säuren hinzufügen, doch egalisirt der Farbstoff am besten, wenn man in neutralem Bade färbt.

II. Drucken auf Baumwolle.

Zum Drucken auf Baumwolle bereitet man am besten folgende Druckfarbe:

10 kg Dinitroso-1-8-dioxynaphtalin (10 proc. Paste),
5 Liter essigsaures Chrom von 24° B. (specif. Gew. 1,1956),
2 „ Essigsäure von 6° B. (specif. Gew. 1,043) und 15 kg Stärkeverdickung

werden in bekannter Weise auf Baumwolle aufgedruckt, darauf getrocknet, mit oder ohne Druck gedämpft und dann in üblicher Weise geseift.

An Stelle des essigsauren Chroms lässt sich essigsaures Eisen oder essigsaure Thonerde anwenden. Bei Anwendung von Chrom oder Eisen bildet sich ein schwarzer, bei essigsaurer Thonerde dagegen ein rothbrauner Lack.

Patentanspruch: Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso- bezw. Dinitroso-1-8-dioxynaphtalin, darin bestehend, dass man mittelst dieser Körper:

a) mit Chrom- oder Thonerdeverbindungen vorgebeizte Wolle oder Seide in neutralem oder saurem Bade färbt, oder

b) mit Chrom-, Eisen-, Thonerde-, Zinn- oder Kalkbeizen auf Baumwolle druckt.

Verfahren zum Drucken und Färben mit Mononitroso-β_1-α_1-dioxynaphtalin.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

D. R.-P. Nr. 53203. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 51478 vom 1. Sept. 1889 ab.

Ersetzt man im Verfahren des Hauptpatentes Nr. 51478 die dort aufgeführten Nitrosoverbindungen des 1-8-Dioxynaphtalins durch das von uns im Patent Nr. 53915 (Classe 22) beschriebene Mononitroso-β_1-α_1-dioxynaphtalin, so erzielt man denselben technischen Effect, indem, wie wir gefunden, auch diese Nitrosoverbindung bei gleicher Behandlung vorzüglich zum Färben von mit Metallsalzen vorgebeizter Wolle, wie auch zum Bedrucken von Baumwolle geeignet ist. Die bei der Wolle erzielten Töne sind tiefbraun, bei der Baumwolle liefern speciell die Eisen- und Chromsalze intensiv gefärbte Lacke, welche echt gegen Licht, Luft und Wäsche sind.

Die mit dieser Nitrosoverbindung erzielten Färbungen zeigen etwas mehr Blau als diejenigen nach dem Hauptpatent. Das Verfahren zu ihrer Herstellung dagegen ist genau dasjenige des Hauptpatentes.

Patentanspruch: Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso-β_1-α_1-dioxynaphtalin, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes Nr. 51478 die dort verwendeten Nitroso-1-8-dioxynaphtaline durch das im Patent Nr. 53915 (Classe 22) beschriebene Mononitroso-β_1-α_1-dioxynaphtalin ersetzt.

Verfahren zum Färben und Drucken mit Nitroso-(2-6)-dioxynaphtalin.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

D. R.-P. Nr. 55126. Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 51478 vom 1. September 1889, vom 19. April 1890 ab.

Im Hauptpatent (Nr. 51478) haben wir zuerst gezeigt, dass die Nitrosoverbindungen des 1-8-Dioxynaphtalins die werthvolle Eigenschaft besitzen, Wolle, welche mit Metallsalzen vorgebeizt ist, tiefdunkelbraun zu färben und, mit Metallsalzen auf Baumwolle gedruckt, intensive blauschwarze Lacke zu bilden.

Im ersten Zusatz (Nr. 53203) zum Hauptpatent haben wir dieselbe Eigenthümlichkeit für die Nitrosoverbindung des β_1-α_1-Dioxynaphtalins nachgewiesen.

Die mit den Nitrosoverbindungen dieser Dioxynaphtaline erzielten Färbungen zeichnen sich zwar durch grosse Echtheit gegen Luft, Licht und Walke aus, leiden aber noch an dem Uebelstande, beim Behandeln mit Alkalien oder alkalischen Seifen ihre Nuance zu verändern, indem sie röther werden.

Frei von diesem Uebelstande nun sind, wie wir gefunden haben, die Nitrosoverbindungen des 2-6-Dioxynaphtalins, welches nach Emmert (Ann. d. Chem. **241**, 369 ff.) durch Verschmelzen der Schäffer'schen β-Naphtol-β-monosulfosäure mit Alkalien erhalten wird und in Blättchen vom Schmelzpunkt 215° krystallisirt. Diese Nitrosoverbindungen sind daher vor Allem befähigt, nach dem Verfahren des Hauptpatentes (Nr. 51478) absolut echte Färbungen zu geben.

Das Nitroso-(2-6)-dioxynaphtalin ist bislang noch nirgend beschrieben. Man erhält es durch Ansäuern einer mit der berechneten Menge Nitrit versetzten alkalischen Lösung des 2-6-Dioxynaphtalins und Hinzufügen von Kochsalz in Form eines gelbbraunen Niederschlages, der sich in reinem, heissem Wasser ziemlich leicht löst.

Auf mit Chrom vorgebeizter Wolle erzeugt das Nitroso-(2-6)-dioxynaphtalin braune Töne, welche den mit Alizarinbraun erzielten in der Nuance und Farbkraft sehr nahe stehen.

Mit Eisenbeizen erzielt man ein Olivenbraun, auf Thonerde-, Zinn- oder Kalkbeizen lässt sich der Farbstoff nicht fixiren.

Das Färben und Drucken mit der neuen Nitrosoverbindung wird ebenso, wie im Hauptpatent angegeben ist, ausgeführt.

Patentanspruch: Verfahren zum Drucken und Färben mit Nitroso-β_1-β_2-dioxynaphtalin (Nitroso-(2-6)-dioxynaphtalin), darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes (Nr. 51478) die dort verwendeten Nitrosodioxynaphtaline durch das Nitroso-β_1-β_2- oder -(2-6)-dioxynaphtalin ersetzt und dasselbe vermittelst Chrom- oder Eisenbeizen auf Seide, Wolle oder Baumwolle fixirt.

Verfahren zur Darstellung eines Mononitrosodioxynaphtalins.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

D. R.-P. Nr. 53915 vom 15. September 1889 ab.

Das aus der β-Naphtol-α-monosulfosäure des Patentes Nr. 18027 durch Verschmelzen mit kaustischem Alkali zu erhaltende Dioxynaphtalin lässt sich in eine Mononitrosoverbindung überführen, welche mit Metallsalzen gedruckt oder gefärbt echte Lacke bildet.

Zur Darstellung dieser neuen Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise:

2,5 kg des β-α-Dioxynaphtalins werden in der Kälte in Natronlauge gelöst, mit 1,2 kg Natriumnitrit versetzt und die klare Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Mononitrosoverbindung als ein röthlicher Niederschlag ab.

Dieselbe ist in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter, in Alkalien mit rother Farbe löslich und fällt aus ersterer Lösung auf Zusatz von Wasser, aus letzterer auf Zusatz von Säure wieder aus.

Mit Chrom- oder Eisensalzen auf Baumwolle aufgedruckt, bildet sie intensive schwarze Lacke, die echt gegen Luft, Licht und Wäsche sind; mit Metallsalzen vorgebeizte Wolle wird dagegen tiefdunkelbraun gefärbt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Mononitrosoverbindung des durch Verschmelzen der β-Naphtol-α-monosulfosäure des Patentes Nr. 18027 zu erhaltenden β-α-Dioxynaphtalins durch Behandlung desselben mit 1 Mol. oder mehr eines salpetrigsauren Salzes in Gegenwart einer Säure.

Verfahren zur Darstellung von Nitroso-(2-6)-dioxynaphtalin.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.

D. R.-P. Nr. 59268 vom 19. April 1890. Zusatz zum Patente Nr. 53915 vom 15. September 1889.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 53915 bildet sich bei der Einwirkung von salpetrigsauren Salzen auf das (β_1-α_1)-Dioxynaphtalin in Gegenwart einer Säure eine Nitrosoverbindung, welche mit Chrom- oder Eisensalzen auf Baumwolle aufgedruckt, oder auf mit Metallsalzen vorgebeizte Wolle gefärbt, licht- und luftechte dunkelbraune bis schwarzbraune Lacke bildet.

Das gleiche Verhalten zeigt die Nitrosoverbindung desjenigen Dioxynaphtalins, welches durch Verschmelzen der Schäffer'schen β-Naphtol-β-monosulfosäure mit Alkalien entsteht (2-6- oder β_1-β_2-Dioxynaphtalin); dieselbe bildet namentlich mit Chromsalzen auf der Faser sehr echte Lacke. Die so erzeugten Farbentöne verändern beim Behandeln mit Alkalien oder alkalischen Seifen ihre Nuance nicht.

Die Darstellung dieser Nitrosoverbindung geschieht analog der im Hauptpatent beschriebenen Weise:

1 kg (2-6)-Dioxynaphtalin wird in der nöthigen Menge Natronlauge gelöst, die Lösung auf ca. 30 Liter Inhalt mit Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 0,45 kg Natriumnitrit versetzt und unter Abkühlung auf 0° C. mit Essigsäure oder verdünnter Mineralsäure angesäuert. Nach 24stündigem Stehen ist die Reaction beendet und das

neue Nitrosodioxynaphtalin zum grössten Theil in gelbbraunen Flocken abgeschieden. Der Rest wird der Mutterlauge durch Kochsalz entzogen.

Dieses neue Nitroso-(2-6)-dioxynaphtalin (β_1-β_2) erzeugt auf mit Chrom vorgebeizter Wolle braune Töne, die den mit Anthracenbraun erzielten sowohl in Bezug auf Nuance, als Echtheit gegen Licht, Luft und Walke sehr nahe stehen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Nitrosoverbindung des (β_1-β_2)-Dioxynaphtalins (2-6-Dioxynaphtalins), darin bestehend, dass man an Stelle des im Patent Nr. 53915 benutzten (β_1-α_1)-Dioxynaphtalins hier das (β_1-β_2)-Dioxynaphtalin (2-6-Dioxynaphtalin) setzt, und dasselbe mit salpetrigsauren Salzen bei Gegenwart einer Säure behandelt.

Nitrosonaphtolsulfosäuren (Naphtolgrün).

Analog den Naphtolen liefern auch die meisten Naphtolsulfosäuren, in wässeriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt, Nitrosoverbindungen, von welchen die Orthoderivate mit Metalloxyden intensiv gefärbte beständige Salze liefern, die zu Färbezwecken verwandt werden können. Die Nitrosonaphtolsulfosäuren sind durchgängig intensiv gelb gefärbt, doch ist ihre Farbintensität und Verwandtschaft zur Faser eine zu geringe, als dass sie als solche zum Färben verwerthet werden könnten. Als Beispiel für ihre Bildung und Isolirung dienen die Angaben des erloschenen D. R.-P. Nr. 20716, welches die Bildung einer β-Nitroso-α-naphtol-4-7-disulfosäure beschreibt.

Verfahren zur Darstellung der Nitrosoalphanaphtoldisulfosäure unter Benutzung des im P.-R. Nr. 10785 geschützten Verfahrens der Darstellung von Sulfosäuren des Alphanaphtols.

Charles A. Seltzer in Basel.

D. R.-P. Nr. 20716 vom 20. Januar 1882 ab.

Setzt man zu der verdünnten wässerigen Lösung des directen Einwirkungsproductes der Pyroschwefelsäure auf Alphanaphtol salpetrigsaures Natron im Verhältniss von 1 Aequivalent Alphanaphtol auf 1 Aequivalent Nitrit, so erhält man glatt und ohne Bildung von Nebenproducten Nitrosonaphtoldisulfosäure:

$$C_{10}H_4 \begin{cases} (SO_3H)_2 \\ NO \\ OH_{[\alpha]} \end{cases}.$$

Diese bisher unbekannte Verbindung und deren Salze lassen sich leicht rein erhalten, indem man die überschüssige Schwefelsäure durch

Baryt oder Bleisalze aus der Lösung entfernt, wobei nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleies oder Baryts und Eindampfen des Filtrates das Blei- bezw. Barytsalz der Nitrososäure in orangegelben Krystallen sich ausscheiden. Durch doppelte Umsetzung mit Alkalicarbonaten lassen sich die betreffenden Alkalisalze der Nitrosonaphtoldisulfosäure erhalten.

Alle diese Salze färben Wolle und Seide auf saurem Bade lebhaft gelb. Die freie Säure, aus dem Bleisalz mittelst Schwefelsäure erhalten, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Eine Lösung der Säure zeigt mit Eisenchlorid in verdünnter Lösung keine Reaction.

Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Nitrosonaphtoldisulfosäure in Binitronaphtolmonosulfosäure verwandelt. Zur Darstellung der Nitrosonaphtoldisulfosäure im Grossen verfahren wir wie folgt:

1 Thl. gut gepulvertes Alphanaphtol wird in 2 Thln. einer aus 3 Thln. 45 proc. Anhydrit und 2 Thln. 66° B. bestehender Schwefelsäure bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur gelöst; nach dem Abkühlen wird zu diesen 3 Thln. ein gleiches Gewicht 45 proc. Anhydrits gesetzt.

Die ganze Mischung wird dann in die dreifache Menge kaltes Eiswasser gegossen und unter gutem Umrühren mit einer Menge salpetrigsaurem Natron versetzt, welche 1 Aequivalent salpetrige Säure auf 1 Aequivalent des angewendeten Naphtols entspricht.

Die Masse wird endlich mit Kalk neutralisirt und die vom Gyps abfiltrirte Mutterlauge verdampft, wobei man das Kalksalz der Nitrosonaphtolsulfosäure erhält.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung der Nitrosoalphanaphtoldisulfosäure durch Behandlung der nach P.-R. Nr. 10783 erhaltenen Alphanaphtolsulfosäure mit salpetriger Säure oder deren Salzen.

Statt die Isolirung der gebildeten Nitrosonaphtolsulfosäuren in der hier beschriebenen Weise vorzunehmen, lässt sich dieselbe in fast allen Fällen auch durch Aussalzen herbeiführen. Durch Zusatz von Kochsalz zu den nicht zu verdünnten Lösungen derselben scheiden sich nämlich die Natronsalze fast vollständig ab. Uebrigens ist für die weitere Verarbeitung eine Abscheidung überflüssig und die wässerigen Lösungen der Verbindungen, die sich meist quantitativ bei Einwirkung von 1 Mol. Natriumnitrit und Säure auf die wässerige Lösung der Naphtolsulfosäure in der Kälte bilden, können direct weiter verarbeitet werden.

Technisches Interesse beanspruchen nur diejenigen Nitrosonaphtolsulfosäuren, die die Nitroso(Isonitroso)gruppe zur Hydroxylgruppe in der Orthostellung enthalten — in erster Linie daher die Nitrosoderivate der β-Naphtolsulfosäuren —, da nur diese, wie bereits bemerkt, beständige Salze mit Eisen etc. liefern. In Betracht kommt von diesen

wieder fast ausschliesslich die durch Sulfiren von β-Naphtol leicht und einheitlich darstellbare sogenannte Schäffer'sche Säure.

Zur Darstellung der Nitroso-β-naphtol-6-monosulfosäure gab Meldola (Chem. News **42**, 175; Chem. Soc. J. 1881, **1**, 40; Referat: Berl. Ber. 1880, **13**, 1994; 1881, **14**, 532) folgende Vorschrift:

Man versetzt die Lösung eines Salzes der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure mit der Lösung einer äquivalenten Menge von Natriumnitrit und säuert das Gemisch mit Salzsäure an. Wird hierauf Ammoniak und Chlorbaryumlösung zugefügt, so fällt das Baryumsalz der Nitrososäure nieder.

Die freie Isonitroso-β-naphtolsulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich, wird durch Zinn und Salzsäure in Amidonaphtolsulfosäure (lange farblose Nadeln) überführt und bildet zwei Reihen von Salzen.

Baryumsalz, $C_{10}H_5.O.\left.\begin{matrix}NO\\SO_3\end{matrix}\right\}Ba + 2H_2O$, entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung des Ammoniumsalzes der Isonitrososäure. Grüne, mikroskopisch kleine Nadeln, welche erst bei 240 bis 250° das Wasser verlieren.

$(C_{10}H_5.O.NOH.SO_3)_2Ba + H_2O$ entsteht aus dem Vorigen durch Zufügen von verdünnter Salzsäure. Orangefarbene lange flache goldglänzende Nadeln.

Magnesiumsalz, $C_{10}H_5NSO_5Mg + 3H_2O$. Dunkel orangefarbene Nadeln. Etwas löslich in Wasser.

Zinksalz, $C_{10}H_5NSO_5Zn + 3H_2O$. Grosse orangefarbene Schuppen. Etwas löslich in Wasser.

Bleisalz, $C_{10}H_5NSO_5Pb + H_2O$. Ockerfarbene, in kochendem Wasser unlösliche Nädelchen.

Ein Eisennatriumsalz, das sogen. **Naphtolgrün**, wurde zuerst von O. Hoffmann (Berl. Ber. 1885, **18**, 46) dargestellt (im Jahre 1883), indem er auf das Natriumsalz der aus Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure erhaltenen Isonitroso-β-naphtolsulfosäure Eisenchlorid einwirken liess. Die Darstellung des Naphtolgrüns nach diesem Verfahren ist näher beschrieben in den beiden deutschen Patenten der Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Gans u. Co., Nr. 28065 und Nr. 28901.

Danach findet die Farbstoffbildung in der Kälte beim Vermischen der wässerigen Lösungen statt, wobei sich die Flüssigkeit schwarzbraun färbt. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Eisens durch Alkali erhält man eine grüne Lösung, aus welcher man den Farbstoff durch Aussalzen oder Eindampfen und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol gewinnen kann. Auch lässt sich durch Zusatz einer Bleisalzlösung ein basisches Bleisalz der Farbstoffsäure erhalten, welches durch Alkalicarbonat oder -sulfat in das Alkalisalz übergeführt wird.

Eisenoxydulsalze und selbst metallisches Eisen liefern mit der Nitrososäure Farbstoffe, deren Nuance eine von Grün bis Olive wechselnde ist, da gleichzeitig neben Naphtolgrün braune Verbindungen gebildet werden.

Kobaltsalze statt der Eisensalze angewandt erzeugen einen braunen Farbstoff; Nickelsalze liefern einen gelben Farbstoff.

Wie sich schon aus der Darstellung des Naphtolgrüns ergiebt, ist das Eisen in der Verbindung fester gebunden als in einem einfachen Salze, da es durch Alkalien nicht abgeschieden wird. Eine genaue Analyse des Farbstoffes liegt noch nicht vor; Hoffmann fand in demselben 7,7 Proc. Eisen, eine Zahl, welche mit keiner einfachen Formel übereinstimmt.

Das Naphtolgrün des Handels stellt ein dunkelgrünes, in Wasser mit hellgrüner Farbe lösliches Pulver dar. Die Lösung färbt Wolle und Seide nach Art der sauren Farbstoffe in angesäuertem Bade direct und lichtecht. Als vortheilhaft hat es sich gezeigt, dem angesäuerten Färbebade kleine Mengen Eisenvitriol beizufügen.

Direct auf der Faser lässt sich Naphtolgrün erzeugen, wenn man die zu färbenden Stoffe in saure Bäder von Nitrosonaphtolsulfosäure unter Zusatz von Eisensalzen taucht. Besonders in der Wollfärberei hat das Naphtolgrün technische Verwendung gefunden, und zwar hauptsächlich zum Nuanciren von Azoschwarz (Naphtolschwarz u. a.).

Reactionen des Naphtolgrüns.

Salzsäure ändert die Farbe der wässerigen Lösung nicht wesentlich.

Concentrirte Schwefelsäure löst Naphtolgrün mit gelbbrauner Farbe.

Natronlauge färbt die wässerige Farbstofflösung bläulichgrün.

Der Eisengehalt des Naphtolgrüns lässt sich durch Einäschern und Untersuchung der Asche, welche Schwefeleisen enthält, erkennen. Auch die beim Auflösen des Farbstoffs in concentrirter Schwefelsäure zu erhaltende Lösung giebt nach dem Verdünnen mit rothem und gelbem Blutlaugensalz die Eisenreaction.

Nach dem Patente Nr. 28065 können als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Naphtolgrünen statt der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure auch alle anderen Naphtolsulfosäuren verwendet werden, ausser der β-Naphtol-α-monosulfosäure und der β-Naphtol-γ-disulfosäure; doch haben die so darstellbaren Farbstoffe geringeren Werth. Der aus der α-Naphtolmonosulfosäure, welche der schwer löslichen α-Naphtylaminsulfosäure entspricht, gewonnene Grünfarbstoff zeigt gelblichere Nuance und geringere Löslichkeit als die übrigen Farbkörper, besitzt dagegen grosse Krystallisationsfähigkeit.

Verfahren zur Darstellung grüner, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Metallen auf Nitrosonaphtolsulfosäuren.

Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Gans u. Co. in Frankfurt a. M.

D. R.-P. Nr. 28065 vom 19. Januar 1884 ab.

Durch Einwirkung gewisser Metalle oder deren Salze auf gewisse Nitrosonaphtolsulfosäuren entstehen metallhaltige Verbindungen, in welchen das Metall nicht nach den gewöhnlichen Methoden nachweisbar ist. Die Nitrosonaphtolsulfosäuren bezw. deren Salze entstehen in der Kälte durch Einwirkung molecularer Mengen Nitrit und Salzsäure auf die in Wasser gelösten oder darin vertheilten Naphtolsulfosäuren oder deren Salze. Man kann die Nitrosoverbindungen entweder abgeschieden verwenden, oder auch direct in der Flüssigkeit, in welcher sie sich gebildet haben.

Darstellung grüner Farbstoffe, sogen. Naphtolgrün.

27,5 kg nitroso-β-naphtolmonosulfosaures Natrium (aus der Schäffer'schen Monosulfosäure) werden in 100 Liter heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 20 Liter einer Eisenchloridlösung, welche 5 kg Fe_2Cl_6 enthält, unter Umrühren versetzt. Die zuvor gelbbraune Lösung färbt sich dunkelbraun und schliesslich tief braunschwarz. Nach mehrstündigem Stehen fällt man das überschüssige Eisen mit Alkali aus. Die filtrirte, rein grün gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft.

Um den grünen Farbstoff rein zu halten, kann man denselben aus verdünntem Alkohol krystallisiren oder die wässerige alkalische Lösung mit Bleisalzlösung niederschlagen, wodurch der Farbstoff in Form eines unlöslichen basischen Bleisalzes erhalten wird, welches, nachdem es durch Auswaschen gereinigt ist, mit kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien oder mit verdünnter Schwefelsäure in das Alkalisalz oder in die freie Säure übergeführt wird.

Anstatt der Schäffer'schen Monosulfosäure können alle anderen Naphtolsulfosäuren verwendet werden, mit Ausnahme der β-Naphtol-α-monosulfosäure und der β-Naphtol-γ-disulfosäure.

Der grüne Farbstoff, welcher aus der α-Naphtolmonosulfosäure derivirt, welche der schwer löslichen α-Naphtylaminsulfosäure entspricht, zeichnet sich durch geringere Löslichkeit und durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus; er ist von gelblicher Nuance.

Statt des Eisenchlorids sind mit gleichem Erfolge auch andere Eisenoxydsalze zu verwenden; es entstehen jedoch auch durch Einwirkung von metallischem Eisen und von Oxydulsalzen auf die Nitroso-

derivate der Naphtolsulfosäuren grüne Farbstoffe, deren Nuance je nach der Menge des angewendeten Eisens oder Eisensalzes von Grün bis tief Olive variirt. Die so entstehenden Farbstoffe sind Gemische des eigentlichen Naphtolgrüns mit dunkel schwarzbraunen Verbindungen.

Die angeführten Abscheidungsmethoden des Farbstoffes können in mannigfacher Weise abgeändert werden, namentlich lässt sich das α-Naphtolgrün auch durch Aussalzen leicht abscheiden und reinigen, ebenso lassen sich die im obigen Beispiel angeführten Verhältnisse, namentlich bezüglich Verdünnung, Temperatur während der Reaction und Menge des Eisenchlorids, innerhalb weiter Grenzen abändern. Auch kann man, von den Naphtolsulfosäuren ausgehend, in umgekehrter Reihenfolge operiren, d. h. man kann deren wässerige Lösung zuerst mit einem Eisensalz versetzen und hierauf mit salpetriger Säure behandeln.

Darstellung brauner und gelber Farbstoffe.

Ersetzt man in dem oben angegebenen Verfahren zur Herstellung grüner Farbstoffe das Eisenchlorid durch äquivalente Mengen eines Kobaltsalzes, so erhält man, ganz in der entsprechenden Weise operirend, braune Farbstoffe.

Das α-Derivat ist von rötherer, das β-Derivat von gelberer Nuance; durch Nickelsalze werden gelbe Farbstoffe erzeugt.

Die beschriebenen Farbstoffe gehören einer bisher unbekannten Classe von organischen metallhaltigen Verbindungen an. Sie färben in angesäuerter Lösung Wolle und Seide lichtecht. Zusatz von viel überschüssiger Säure bringt die Farbe zum Verschwinden, dieselbe kommt jedoch bei Neutralisation wieder zum Vorschein.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung grüner, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Eisen, Eisensalzen, Kobaltsalzen oder Nickelsalzen auf Nitrosonaphtolsulfosäuren.
2. Verfahren zur Darstellung grüner, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die mit Eisen, Eisensalzen, Kobaltsalzen oder Nickelsalzen behandelten Naphtolsulfosäuren.

Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung und Anwendung der Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Metallen auf Nitrosonaphtolsulfosäuren entstehen.

Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Gans u. Co. in Frankfurt a. M.

D. R.-P. Nr. 28 901 vom 16. März 1884 ab.

Die in dem Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe entstehen auch direct auf der Faser oder auf dem zu färbenden Material, wenn man

dem sauren Färbebade das betreffende Metallsalz und die Nitrosonaphtolsulfosäure zuführt.

Auch hat es sich als vortheilhaft erwiesen, bei dem Färben mit den durch unser Hauptpatent beschriebenen Farbstoffen dem angesäuerten Färbebade kleine Mengen eines Salzes desjenigen Metalles zuzusetzen, welches zur Bildung des betreffenden Farbstoffes verwendet wurde; für Grün ist dazu Eisenvitriol besonders geeignet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung grüner, brauner und gelber Farbtöne auf Wolle, Seide und anderen Stoffen durch Färben mit Nitrosonaphtolsulfosäuren in sauren Bädern unter Zusatz von Eisen-, Kobalt- oder Nickelsalzen.
2. Färben von Wolle, Seide und anderen Stoffen mit den in unserem Hauptpatent beschriebenen Farbstoffen unter Zusatz von Metallsalzen zum angesäuerten Färbebade.

Naphtalinderivate.

Angesichts der Wichtigkeit, welche die Derivate der Naphtalinreihe in letzter Zeit für die Fabrikation der Azofarbstoffe erlangt haben, schien es der Uebersichtlichkeit halber zweckmässig, dieselben in einem besonderen Abschnitte zusammenzustellen, und zwar sind nachstehend zunächst die hierher gehörigen deutschen Reichspatente wiedergegeben, auf welche bei der sich daran schliessenden speciellen Beschreibung der einzelnen Verbindungen verwiesen wird.

Nr. 3229. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung der Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazoverbindungen.

Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

24. April 1878.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung rother, gelber und brauner Farben aus den beiden Disulfosäuren des Betanaphtols durch Einwirkung von Diazoverbindungen, erzeugt aus Anilin, Toluidin und Xylidin, sowie aus den durch Einführung von Aethyl und Methyl in diese Amide erhaltenen höheren Homologen, ferner aus dem Naphtylamin.

Zweck des Verfahrens ist die Gewinnung von Farben, die vermöge ihrer grossen Lichtechtheit und Beständigkeit im Stande sind, Cochenille, Orleans und Orseille in der Färberei und Druckerei zu ersetzen. Das Verfahren zerfällt in zwei Theile:

1. Darstellung und Trennung der beiden Disulfosäuren;
2. Herstellung der Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoverbindungen.

1. Darstellung der Disulfosäuren.

Es werden z. B. 10 kg Betanaphtol mit 30 kg englischer Schwefelsäure 12 Stunden auf 100 bis 110° C. erhitzt. Von den gebildeten Disulfosäuren werden die Natriumsalze dargestellt und getrocknet. Hierbei

entstehen zwei isomere betanaphtoldisulfosaure Natriumsalze, die sich leicht durch Spiritus von 80 bis 90⁰ Tralles trennen lassen. Zur Trennung beider wird das Gemenge mit drei bis vier Theilen Spiritus digerirt, das unlösliche Salz, welches wir als Salz R bezeichnen, abfiltrirt und getrocknet. Das gelöste Salz (wir bezeichnen es als Salz G) wird eingedampft und getrocknet. Während nun Salz R die rothen Nuancen liefert, erhält man mit Salz G gelbe, und es liegt ganz in unserer Hand, durch die entsprechenden Diazoverbindungen bestimmte Nuancen zu erzielen.

2. Darstellung der Farbstoffe.

I. Ponceau R.

Es werden z. B. 6,5 kg Xylidin in 12 kg Salzsäure von 20° B. und 100 kg Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Abkühlen 4,5 kg salpetrigsaures Kali von 100 Proc. hinzugesetzt. Die Lösung des auf diese Weise entstandenen Diazoxylolchlorids wird nun in eine Lösung von 20 kg disulfosaurem Salz R in 200 kg Wasser und 10 kg Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. gegossen, wobei sich der Farbstoff als hellrothe Paste abscheidet.

Der Farbstoff wird durch Umlösen und Fällen mit Salz rein erhalten, und getrocknet als Natrium- oder Kaliumsalz in den Handel gebracht. Er bildet ein hellrothes Pulver, färbt Seide und Wolle wie Cochenille und ist ebenso wasch- und lichtecht wie diese.

II. Ponceau RR.

Durch Anwendung des Amidoäthylxylols, in gleicher Weise wie oben, erhalten wir einen Farbstoff, der Seide und Wolle schöner roth und ebenso echt wie Cochenille färbt.

III. Bordeaux R.

Durch Ersetzung des Xylidins, in oben genanntem Verfahren durch Naphtylamin, erhalten wir einen Farbstoff, der ein sattes Bordeauxroth liefert und ein durch seine grosse Beständigkeit ausgezeichneter Farbstoff ist.

IV. Orangegelb.

5 Thle. Anilin werden, wie angegeben, in die Diazoverbindung übergeführt, und diese lässt man auf 20 Thle. Salz G in 200 kg Wasser und 10 kg Salmiakgeist einwirken. Hierbei entsteht ein gelber Farbstoff, der etwas röther wie Phosphin färbt und dabei vollständig echt ist.

V. Bordeaux G.

Wenn wir im Verfahren IV. das Anilin durch Naphtylamin ersetzen, entsteht ein Farbstoff, der ein gelbes Bordeauxroth liefert, wie III.

VI. Ponceau G.

Wenn wir im Verfahren IV. das Anilin durch Amidoäthylxylol ersetzen, entsteht ein Farbstoff, welcher gelbponceau färbt.

Patentansprüche:

1. Die Erzeugung der Disulfosäuren des Betanaphtols, und
2. die Herstellung rother, gelber und brauner Farbstoffe, welche entstehen durch Einwirkung der beiden Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazoverbindungen in beschriebener Weise, erzeugt aus Anilin, Toluidin und Xylidin, aus den durch Einführung von Methyl und Aethyl in diese Amide entstehenden höheren Homologen und aus dem Naphtylamin.

Nr. 14 612. Verfahren zur Umwandlung der Naphtole in ihre entsprechenden primären, secundären und tertiären Monamine.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 22. Februar 1880.

Das Verfahren beruht auf der neuen Thatsache, dass das Hydroxyl der Naphtole eines directen Austausches gegen die Amidogruppe fähig ist. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Alpha- und Betanaphtol entsteht das Alpha- und das Betanaphtylamin.

Vermittelst der substituirten Ammoniake lassen sich die entsprechenden secundären und tertiären Monamine erhalten.

Von praktischer Bedeutung ist das Verfahren für die Betaverbindungen, welche sich bisher nach keiner gewerblich ausführbaren Methode herstellen liessen. Aus diesem Grunde sind auch die Azofarbstoffe des Betanaphtylamins und deren Derivate unbekannt geblieben. Von den entsprechenden Farbstoffen der Alphareihe unterscheiden sich dieselben durch grössere Schönheit und Beständigkeit. Nachstehende Darstellungsmethoden erläutern das Wesen der Erfindung an einzelnen Beispielen. Wesentlich ist: die Behandlung der Naphtole mit Ammoniak oder substituirten Ammoniaken bei erhöhter Temperatur und möglichstem Ausschluss von Wasser; unwesentlich ist es, ob die genannten Verbindungen in freiem Zustande zusammentreffen oder während der Reaction in Freiheit treten, ob deren gegenseitige Einwirkung mit oder ohne Druck, bei höherer oder niederer Temperatur, bei längerer oder bei kürzerer Zeitdauer, mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln verläuft. Diese unwesentlichen Bedingungen lassen sich innerhalb weiter Grenzen variiren.

1. Darstellung von Betanaphtylamin aus Betanaphtol.

Drei eiserne Autoclaven werden mit einander gasdicht verbunden. In dem ersten Kessel befindet sich die berechnete Menge starker Ammonflüssigkeit. Das aus derselben durch Erhitzen ausgetriebene Ammoniak wird in dem zweiten Druckgefäss durch Aetzkalk getrocknet und tritt zu dem im dritten Autoclaven befindlichen und auf 150 bis 160° C. erhitzten Betanaphtol. Die Umwandlung erfolgt langsam und giebt sich durch die allmähliche Abnahme des Druckes zu erkennen. Nach 60- bis 70stündigem Erhitzen ist etwa die Hälfte des Naphtols umgewandelt; man unterbricht hier zweckmässig die Operation, entfernt das unangegriffene Naphtol durch Behandlung mit Natronlauge, und entzieht dem ungelösten Rückstande das Betanaphtylamin durch verdünnte Salzsäure. Ungelöst bleibt Betadinaphtylamin, dessen Menge mit erhöhter Temperatur und längerem Operationsgange zunimmt. Einfacher ist folgendes Verfahren:

10 kg Betanaphtol,
4 „ kaustisches Natron,
4 „ Chlorammonium

werden sorgfältig gemischt und in einem eisernen Autoclaven während 60 bis 70 Stunden auf 150 bis 160° C. erhitzt. Die fernere Aufarbeitung ist wie vorstehend angegeben.

In derselben Weise lässt sich Alphanaphtol in sein Naphtylamin überführen.

2. Darstellung secundärer und tertiärer Monamine aus den Naphtolen.

An Stelle des Ammoniaks treten in vorstehendem Verfahren die substituirten Ammoniake. Durch Erhitzen der Naphtole mit Methylamin, Anilin, Toluidin, Xylidin, Alpha- und Betanaphtylamin und analogen Basen entstehen die entsprechenden Naphtylaminderivate.

Zum Beispiel lässt sich Betaphenylnaphtylamin darstellen durch Erhitzen von Betanaphtol mit salzsaurem Anilin, bis keine fernere Wasser- und Salzsäureabspaltung auftritt. Dasselbe Resultat entsteht durch 12stündiges Erhitzen auf 200 bis 210° C. von

7 kg Betanaphtol mit
5 „ Anilin

im Druckgefäss. Bei höherer Temperatur und längerer Einwirkung entstehen tertiäre Basen. Die Trennung der Reactionsproducte geschieht in der Weise, dass man den Ueberschuss der angewendeten Amidoverbindung durch verdünnte Salzsäure entfernt und den in Natronlauge unlöslichen Rückstand mit passenden Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Benzol, behandelt und durch Krystallisation oder Destillation vollends reinigt.

Patentansprüche:

1. Darstellung von Alphanaphtylamin aus Alphanaphtol durch directen Austausch der Hydroxyl- gegen die Amidogruppe vermittelst Einwirkung von Ammoniak bei erhöhter Temperatur gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{\alpha\, C_{10}H_7(OH)}_{\alpha\text{-Naphtol}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{\alpha\, C_{10}H_7(NH_2)}_{\alpha\text{-Naphtylamin}} + \underbrace{H_2O.}_{\text{Wasser}}$$

2. Darstellung von Betanaphtylamin aus Betanaphtol in der unter 1. bezeichneten Weise gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{\beta\, C_{10}H_7(OH)}_{\beta\text{-Naphtol}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{\beta\, C_{10}H_7(NH_2)}_{\beta\text{-Naphtylamin}} + \underbrace{H_2O.}_{\text{Wasser}}$$

3. Ersatz des in vorstehenden Darstellungen unter 1. und 2. genannten Ammoniaks durch Gemische von Ammoniaksalzen mit den zur Freimachung des in denselben enthaltenen Ammoniaks erforderlichen ätzenden Alkalien, alkalischen Erden und Metalloxyden gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{\alpha\beta\, C_{10}H_7(OH)}_{\alpha\text{-}\beta\text{-Naphtol}} + \underbrace{NH_3HCl}_{\text{Ammoniumchlorid}} + \underbrace{KOH}_{\text{Kalihydrat}}$$
$$= \underbrace{\alpha\beta\, C_{10}H_7(NH_2)}_{\alpha\text{-}\beta\text{-Naphtylamin}} + \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkali}} + \underbrace{2H_2O.}_{\text{Wasser}}$$

4. Darstellung von Alpha- bezw. Betamethylnaphtylamin aus Alpha- bezw. Betanaphtol durch Einwirkung von Methylamin bei erhöhter Temperatur gemäss der Gleichung:

$$\alpha\beta\, C_{10}H_7(OH) + NH_2.CH_3 = \alpha\beta\, C_{10}H_7(NH.CH_3) + H_2O.$$

5. Ersatz des in vorstehender Darstellungsmethode unter 4. genannten Methylamins durch Gemische von Methylaminsalzen und den zur Freimachung des in denselben enthaltenen Methylamins erforderlichen ätzenden Alkalien, alkalischen Erden und Metalloxyden gemäss der Gleichung:

$$\alpha\beta\, C_{10}H_7(OH) + CH_3NH_2.HCl + KOH = \alpha\beta\, C_{10}H_7(NH.CH_3)$$
$$+ KCl + H_2O.$$

6. Darstellung von Alpha- bezw. Betaphenylnaphtylamin aus Alpha- bezw. Betanaphtol durch Einwirkung von Anilin bei erhöhter Temperatur gemäss der Gleichung:

$$\alpha\beta\, C_{10}H_7(OH) + C_6H_5(NH_2) = \alpha\beta\, C_{10}H_7(NHC_6H_5) + H_2O.$$

7. Darstellung von Alpha- bezw. Betatolylnaphtylamin aus Alpha- bezw. Betanaphtol durch Einwirkung von Toluidin bei erhöhter Temperatur gemäss der Gleichung:

$$\alpha\beta\, C_{10}H_7(OH) + C_7H_7(NH_2) = \alpha\beta\, C_{10}H_7(NH.C_7H_7) + H_2O.$$

8. Darstellung von Alpha- bezw. Betaxylylnaphtylamin aus Alpha- bezw. Betänaphtol durch Einwirkung von Xylidin bei erhöhter Temperatur gemäss der Gleichung:

$$\alpha\beta\, C_{10}H_7(OH) + C_8H_9(NH_2) = \alpha\beta\, C_{10}H_7(NHC_8H_9) + H_2O.$$

9. Darstellung von Alphadinaphtylamin aus Alphanaphtol durch Einwirkung von Alphanaphtylamin bei erhöhter Temperatur gemäss der Gleichung:

$$\alpha\, C_{10}H_7(OH) + \alpha\, C_{10}H_7(NH_2) = \alpha\, C_{10}H_7(\alpha\, NHC_{10}H_7) + H_2O.$$

10. Darstellung von Alphabetadinaphtylamin aus Alphanaphtol durch Einwirkung von Betanaphtylamin oder aus Betanaphtol durch Einwirkung von Alphanaphtylamin bei erhöhter Temperatur gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l}\alpha\, C_{10}H_7(OH) + \beta\, C_{10}H_7(NH_2) = \\ \beta\, C_{10}H_7(OH) + \alpha\, C_{10}H_7(NH_2) = \end{array}\right\} \alpha\beta\, C_{10}H_7(NH\,.\,C_{10}H_7) + H_2O.$$

11. Darstellung von Betadinaphtylamin aus Betanaphtol durch Einwirkung von Betanaphtylamin bei erhöhter Temperatur gemäss der Gleichung:

$$\beta\, C_{10}H_7(OH) + \beta\, C_{10}H_7(NH_2) = \beta\, C_{10}H_7(NH\,.\,C_{10}H_7) + H_2O.$$

12. Ersatz des in vorstehenden Darstellungsmethoden unter 6. bis 11. genannten Anilins, Toluidins, Xylidins, α- und β-Naphtylamins durch die Chlorhydrate derselben gemäss der Gleichung, z. B.:

$$\beta\, C_{10}H_7(OH) + C_6H_5(NH_2)HCl = \beta\, C_{10}H_7(NH_2C_6H_5) + HCl + H_2O.$$

Nr. 20 397. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung des Croceïnscharlach, des Croceïngelb, sowie anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zusatzpatent zu Nr. 18 027*), 18. Januar 1882.

Anstatt der von uns in dem Hauptpatente benutzten 66er englischen (monohydratischen) Schwefelsäure kann auch ein Gemisch von 66er Schwefelsäure mit einigen Procenten freiem Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäuremonochlorhydrin zur Sulfonirung des Naphtols angewendet werden.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute von unserer neuen Naphtolmonosulfosäure hat dies mit der Maassgabe zu geschehen, dass die bei dem Sulfonirungsprocess auftretende Selbsterhitzung durch Abkürzung der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure ausgeglichen wird.

In dem Verfahren zur Herstellung der neuen Sulfosäure halten

*) Vergl. S. 50.

wir uns keineswegs an Mengenverhältnisse, Temperaturen und Stärkegrade der zur Anwendung kommenden Schwefelsäure gebunden.

Das Gewichtsverhältniss des Naphtols zur Schwefelsäure, der letzteren Stärkegrad, die bei dem Processe auftretende Selbsterwärmung und die Dauer der Einwirkung sind Factoren, die bei dem Verfahren eine grosse Rolle spielen; je höher die Temperatur bei dem Processe steigt bezw. je stärker die angewendete Schwefelsäure ist, um so früher muss die Schmelze in Wasser gegossen werden.

Im Uebrigen bleibt das Verfahren dasselbe, wie es in unserem Hauptpatente angegeben ist.

Patentanspruch: Die Anwendung von Gemischen von 66er (monohydratischer) Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid oder mit Schwefelsäuremonochlorhydrin an Stelle der englischen 66er Schwefelsäure zur Herstellung der neuen Monosulfosäure des Betanaphtols.

Nr. 20760. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Betanaphtylamins bezw. des Betanaphtols.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 17. November 1881.

Beim Behandeln von Betanaphtylamin mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in der Wärme entstehen nach unseren Versuchen zwei isomere Monosulfosäuren in wechselnden Mengen, welche sich durch verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheiden.

Die in Wasser leicht lösliche Säure bildet sich in überwiegender Menge bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Durch die gemässigte Einwirkung einer Säure von 96 bis 97 Proc. an Schwefelsäuremonohydrat lässt sich Betanaphtylamin beinahe vollständig in die schwer lösliche Modification überführen. Zu diesem Zwecke tragen wir 20 kg Naphtylamin (in fein gepulvertem Zustande, oder aber die entsprechende Menge seines Sulfats) unter Umrühren in 60 kg Schwefelsäure ein (von der angegebenen Concentration) und erhitzen diese Mischung in einem geeigneten Rührkessel auf 100 bis 105° C. während ca. 6 Stunden. Der Kesselinhalt wird sodann in 250 Liter kalten Wassers eingetragen und nach 24 stündigem Stehen und Erkalten die schwer lösliche krystallinische Betanaphtylaminmonosulfosäure von der Mutterlauge durch Filtration und Abpressen befreit; die Mutterlauge enthält geringe Mengen der leicht löslichen Isomeren.

Die so erhaltene schwer lösliche Sulfosäure wird mit 200 Liter Wasser fein zerrieben, mit 10 kg englischer Schwefelsäure versetzt und bei niederer Temperatur, unter stetem Umrühren, durch Zufügung einer Lösung von 12 bis 14 kg Natriumnitrit in der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser, in die Diazoverbindung übergeführt; die vollständige

Umwandlung bedarf längerer Zeit, und ist ein Ueberschuss von salpetriger Säure dazu erforderlich. Die schwer in Wasser lösliche Diazoverbindung wird durch Filtration und Abpressen von der Mutterlauge befreit und der Pressrückstand mit 5 Gew.-Thln. kalten Wassers zu einem dünnen Brei angerührt, welcher portionsweise in 250 Liter kochenden Wassers eingetragen wird, das vorher mit 5 kg concentrirter Schwefelsäure angesäuert wurde. Unter reichlicher Stickstoffentwickelung geht die Umwandlung rasch vor sich; sie ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe beim Uebersättigen mit Alkali keine Rothfärbung mehr zeigt.

Die saure Lösung der Oxysulfosäure wird nun mit Kalkmilch neutralisirt; das Kalksalz wird vom Gyps abfiltrirt und durch Umsetzen mit Soda das Natriumsalz dargestellt. Zur vollständigen Reinigung dampft man die Lösung ein und krystallisirt den Rückstand aus starkem Alkohol um.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Natriumsalz der so dargestellten Monosulfosäure des Betanaphtols beim langsamen Erkalten in grossen, wenig gefärbten Krystallnadeln aus. Diese Krystalle enthalten Alkohol und verlieren denselben beim Trocknen bei 100° C.

Das so erhaltene amorphe Pulver ist äusserst leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem 95proc. Alkohol (100 Thle. desselben lösen bei 15° C. 1 Thl. des Salzes), leicht löslich in siedendem Alkohol; es zeigt die Zusammensetzung

$$C_{10}H_6 \begin{cases} ONa \\ SO_3Na \end{cases}.$$

Beim Ansäuern desselben mit der berechneten Menge Salzsäure entsteht ein saures Salz

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ SO_3Na \end{cases},$$

das in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist.

Die freie Säure lässt sich in wässeriger Lösung durch Behandeln des schwer löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Dampft man diese Lösungen aber ein, so spaltet sich diese Monosulfosäure in Betanaphtol und Schwefelsäure.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird unsere Verbindung in die bekannten Disulfosäuren des Betanaphtols übergeführt. Mit Salpetersäure in wässeriger Lösung behandelt, entsteht eine Nitrosulfosäure des Betanaphtols.

Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung unserer Verbindung blauviolett.

Beim Zusammenbringen einer alkalischen Lösung dieser Monosulfosäure des Betanaphtols mit der Diazomonosulfosäure des Azobenzols entsteht ein prachtvoll ponceau färbender Azofarbstoff, der in orangegelben Flocken ausfällt.

Patentansprüche:

1. Darstellung der schwer löslichen Modification der Monosulfosäure des Betanaphtylamins mit Schwefelsäure von 96- bis 97 proc. Monohydrat bei 100 bis 105° C.
2. Darstellung einer Monosulfosäure des Betanaphtols durch Ueberführung der schwer löslichen Monosulfosäure des Betanaphtylamins in ihre Diazoverbindung und Zersetzung der letzteren durch Erhitzen mit Wasser.

Nr. 22 038. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus den Trisulfosäuren des Betanaphtols.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 26. Mai 1882.

Da unser Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe auf der Entdeckung der Betanaphtoltrisulfosäure beruht, so geben wir zunächst die Beschreibung unserer Methode, wie wir diese Sulfosäure gewinnen.

Als Ausgangspunkt für die Bereitung der Betanaphtoltrisulfosäure können ausser Betanaphtol noch die Mono- und Disulfosäuren desselben dienen.

Um z. B. das Betanaphtol in die Trisulfosäure überzuführen, fügen wir zu 4 bis 5 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 20 Proc. SO_3-Gehalt) 1 Thl. Naphtol in der Art hinzu, dass die Temperatur der Mischung auf 140 bis 160° C. steigt, und lassen die Schwefelsäure bei dieser Temperatur so lange auf das Naphtol einwirken, bis eine Probe der Reactionsmasse mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluorescenz und mit Diazoxylol in alkalischer Lösung erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so verarbeiten wir die Masse in der üblichen Weise auf das Natriumsalz der gebildeten Betanaphtoltrisulfosäure.

An Stelle der rauchenden Schwefelsäure können alle zur Zeit bekannten Sulfonirungsmittel Verwendung finden.

Von den Diazoverbindungen, welche wir nach der allgemein verbreiteten Methode mit der neuen Naphtoltrisulfosäure zur Herstellung von gelben, orangefarbigen, rothen und blaurothen Azofarbstoffen combinirt haben, erwähnen wir die folgenden: Diazobenzol, Diazobenzolsulfosäure, Diazochlorxylol, Diazochloranisol, Diazonitrobenzol, Diazosulfonaphtalin, Diazoazobenzol, Diazosulfoazobenzol, Diazomethylazobenzol ($CH_3 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . NN . Cl$), Diazobenzoësäure und Diazozimmtsäuremethyläther.

Wir führen in Nachstehendem die genauere Beschreibung für die Darstellung dreier Farbstoffe an, welche sich durch ihre Schönheit und dadurch auszeichnen, dass sie sich zum Färben von Baumwolle vorzüglich eignen.

1. Darstellung eines rothen Farbstoffes durch Combination mit der Diazoverbindung der Alphanaphtylaminsulfosäure.

Zunächst werden 22,3 Thle. Alphanaphtylaminsulfosäure, welche mit 25 Thln. Salzsäure (33 Proc. HCl) und 250 Thln. Wasser zu einem Brei angerührt sind, durch 6,9 Thle. salpetrigsaures Natron in die Diazoverbindung übergeführt. Dann bereitet man eine Lösung von 50 Thln. des betanaphtoltrisulfosauren Natrons in 250 Thln. Wasser, setzt 20 Thle. Ammoniakflüssigkeit (24 Proc. NH_3) hinzu und lässt nun die nach der obigen Beschreibung dargestellte Diazoverbindung der Alphanaphtylaminsulfosäure in diese Lösung langsam einlaufen.

2. Darstellung eines blaurothen Farbstoffes durch Combination mit der Diazoverbindung des Amidoazobenzols.

19,7 Thle. Amidoazobenzol, 25 Thle. Salzsäure (33 Proc. HCl) und 250 Thle. Wasser werden innig gemischt und dann unter Abkühlen 6,9 Thle. salpetrigsaures Natron, gelöst in 20 Thln. Wasser, hinzugesetzt. Wenn, nachdem die Mischung hinreichende Zeit gestanden hat, die Diazoverbindung sich vollständig gebildet hat, wird die Lösung derselben in eine Lösung von 50 Thln. des betanaphtoltrisulfosauren Natrons in 250 Thln. Wasser unter Zusatz von 10 Thln. Ammoniakflüssigkeit (24 Proc. NH_3) gegossen.

3. Darstellung eines blaurothen Farbstoffes durch Combination mit der Diazoverbindung der Amidoazobenzolsulfosäure.

27,7 Thle. der Amidoazobenzolsulfosäure, 25 Thle. Salzsäure (33 Proc. HCl) und 250 Thle. Wasser werden innig gemischt und dann unter Abkühlen 6,9 Thle. salpetrigsaures Natron, gelöst in 20 Thln. Wasser, hinzugesetzt. Wenn, nachdem die Mischung hinreichende Zeit gestanden hat, die Diazoverbindung sich vollständig gebildet hat, wird die Lösung derselben in eine Lösung von 50 Thln. des betanaphtoltrisulfosauren Natrons in 250 Thln. Wasser unter Zusatz von 20 Thln. Ammoniakflüssigkeit (24 Proc. NH_3) gegossen.

In den angeführten Beispielen scheidet sich der Farbstoff beim Vermischen der Lösungen der Diazoverbindung und des betanaphtoltrisulfosauren Natrons zum grössten Theil als voluminöser Niederschlag ab; er wird durch Auflösen in Wasser und Ausfällen aus dieser Lösung mittelst Kochsalz gereinigt.

Patentansprüche:

1. Darstellung der Betanaphtoltrisulfosäure durch Sulfonirung des Betanaphtols und seiner Mono- und Disulfosäuren.

2. Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination der Betanaphtoltrisulfosäure mit den Diazoverbindungen aus Alphanaphtylaminsulfosäure, Amidoazobenzol und Amidoazobenzolsulfosäure, insofern diese Verbindung nicht nach den durch die D. R.-P. Nr. 4186, 7094 und 9384 geschützten Verfahren dargestellt ist

Nr. 22 547. Cl. 22. Verfahren zur Umwandlung der von Schäffer beschriebenen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei neue β-Naphtylaminsulfosäuren und Darstellung von Farbstoffen aus denselben.

Farbenfabrik, vorm. Brönner in Frankfurt a. M.

Vom 5. Juli 1882.

(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass man die β-Naphtolsulfosäuren durch Austausch der Hydroxylgruppen gegen die Amidogruppen direct in die entsprechenden β-Naphtylaminsulfosäuren überführen kann.

Zu dieser Umwandlung benutzen wir die von Schäffer dargestellte und beschriebene β-Naphtolmonosulfosäure (Ann. d. Chem. **152**, 296), welche, mit Ammoniak bei hoher Temperatur behandelt, zwei β-Naphtylaminmonosulfosäuren liefert, die sich in ihren Eigenschaften von den bisher bekannten bezw. patentirten scharf unterscheiden.

Die Reaction findet statt, ob nun die Verbindungen im freien Zustande auf einander einwirken, oder ob sie erst während der Reaction entstehen, bei längerer oder kürzerer Einwirkungsdauer, bei Gegenwart von Wasser, mit oder ohne Zusatz wasserentziehender Mittel.

Zur Darstellung genannter β-Naphtolmonosulfosäure benutzen wir im Allgemeinen die Angaben Schäffer's und gewinnen die Säure mittelst der gut krystallisirenden Kalk- oder Natronsalze.

Als vortheilhaft zur Darstellung unserer neuen β-Naphtylaminsulfosäuren haben wir folgendes Verfahren gefunden:

60 kg β-naphtolmonosulfosaures Ammoniak (neutrales oder saures Salz) werden mit 12 kg Kalkhydrat oder irgend einem Ammoniak entbindenden Agens (z. B. 20 kg calcinirter Soda von 98 Proc.) und 60 kg Wasser während 24 Stunden auf 180° C. unter Druck erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann in 50 Liter heissen Wassers gelöst, wenn nöthig filtrirt und darauf angesäuert. Die entstandene schwer lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure, das Hauptproduct der Einwirkung, scheidet sich sofort in dichten krystallinischen Massen ab.

Es wird heiss abfiltrirt, die Säure gut abgepresst und diese nahezu rein erhalten. Mit der Mutterlauge wird nach unten angegebener Methode weiter verfahren.

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Statt des Ammoniumsalzes lassen sich auch andere Salze anwenden. So giebt z. B. das Natriumsalz, mit kohlensaurem Natron und Salmiak erhitzt, gute Resultate.

Die auf angegebene Weise dargestellte Naphtylaminmonosulfosäure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften wesentlich von der aus β-Naphtylamin dargestellten schwer löslichen Sulfosäure (D. R.-P. Nr. 20 760). Unsere Säure löst sich in ca. 260 Thln. siedenden Wassers, die aus β-Naphtylamin dargestellte dagegen in ca. 70 Thln.

Während die aus Naphtylamin dargestellte Säure leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze bildet, besitzen die schwer löslichen Salze unserer Säure hohe Krystallisationsfähigkeit.

So löst sich z. B. das Baryumsalz der aus Naphtolsulfosäure dargestellten Amidosäure in ca. 180 Thln. Wasser von 15° C., während sich das Baryumsalz der aus Naphtylamin dargestellten Säure in circa 9,5 Thln. Wasser von 15° C. löst.

Sowohl die freie Säure als auch ihre Salze zeichnen sich durch prachtvollen Silberglanz aus, der den Verbindungen der Säure aus β-Naphtylamin fehlt. Die aus der Diazoverbindung unserer Säure in Combination mit Phenolen u. s. w. dargestellten Farbstoffe unterscheiden sich ebenfalls von den entsprechenden Farbstoffen der patentirten Säure, da sie durchgängig schwerer löslich sind und gelbere Nuancen besitzen.

Die bei Darstellung der eben beschriebenen, schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure erhaltene Mutterlauge enthält noch in nicht unbedeutender Menge eine in Wasser leicht lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure; zur Gewinnung derselben wird die Mutterlauge mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit 2 bis 3 Thln. Alkohol von 90° ausgekocht.

Aus der angesäuerten alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten aus.

Die so erhaltene β-Naphtylaminmonosulfosäure ist nicht identisch mit der leicht löslichen Sulfosäure aus β-Naphtylamin und rauchender Schwefelsäure. Wir führen hier z. B. die verschiedene Löslichkeit der Säuren in 90proc. Alkohol an.

Unsere Säure löst sich in ca. 190 Thln. 90proc. siedendem Alkohol, die andere dagegen in ca. 100 Thln. Alkohol.

Ferner erhalten wir bei Combination der Diazoverbindung unserer Säure mit Phenolen u. s. w. eine Reihe neuer Farbstoffe, die in Bezug auf Nuancen durchaus verschieden von den entsprechenden Farbstoffen der leicht löslichen Sulfosäure aus β-Naphtylamin sind.

So giebt z. B. die Diazoverbindung unserer Säure, mit α-Naphtolmonosulfosäure combinirt, einen schönen rothblauen Farbstoff, die Diazoverbindung der aus β-Naphtylamin dargestellten Säure dagegen mit gleichen Componenten einen blutrothen, stark ins Bräunliche ziehenden Farbstoff.

Im Allgemeinen zeigen die Azofarbstoffe der leicht löslichen Naphtylaminsulfosäuren aus β-Naphtylamin durchweg gelbere bezw. bräunliche Nuancen, während die Azofarbstoffe aus unserer Säure mehr rothe bezw. blaue Töne zeigen.

Durch Combination der Diazoverbindungen der beschriebenen beiden β-Naphtylaminmonosulfosäuren mit den Phenolen, Oxyphenolen und Naphtolen, deren Aether und Sulfosäuren erzielen wir eine Reihe neuer schöner Farbstoffe, deren Nuancen je nach den zur Anwendung gekommenen Componenten zwischen Gelb bis Rothviolett bezw. Braunroth schwanken.

Wie schon erwähnt, liefert die schwer lösliche Säure die mehr gelben, die leicht lösliche Säure dagegen die mehr rothen bezw. blauen Nuancen. So giebt z. B. die Diazoverbindung der schwer löslichen Sulfosäure mit Phenol ein sehr gelbes Orange, mit β-Naphtolmonosulfosäure Gelbroth, mit α-Naphtolmonosulfosäure Blutroth, mit α-Naphtol desgleichen.

Die Diazoverbindungen der leicht löslichen Sulfosäuren geben dagegen mit β-Naphtolmonosulfosäure Ziegelroth, mit α-Naphtolmonosulfosäure und α-Naphtol tief Blauroth.

Patentansprüche:

1. Die Umwandlung der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere neue β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Einwirkung von Ammoniak.
2. Die Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination der Diazoverbindungen der nach Patentanspruch 1. erhaltenen β-Naphtylaminsulfosäuren mit Phenolen, Oxyphenolen, Naphtolen, deren Aether und Sulfosäuren.

Nr. 26308. Cl. 22. Verfahren zur Trennung von Azofarbstoffen gemischter Naphtolsulfosäuren unter theilweiser Benutzung des durch Pat. Nr. 18027 geschützten Verfahrens.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 6. Mai 1883 ab.

Anstatt die Naphtolsulfosäuren zu trennen und Azofarbstoffe aus den reinen Naphtolsulfosäuren darzustellen, kann man gewisse Azoverbindungen durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze von einander scheiden.

Diese Trennung lässt sich besonders gut anwenden bei Azofarbstoffen, welche dargestellt sind aus einem Gemenge der Alpha- und Betamonosulfosäure des Betanaphtols mit Diazonaphtalinmonosulfosäure (Anspruch I), sowie aus einem Gemenge der Di- und Trisulfosäure des Betanaphtols mit Diazonaphtalinmonosulfosäure, Diazoazobenzol und Diazoazobenzolmonosulfosäure (Anspruch II).

Beispiel zu Anspruch I.

50 kg Farbstoff, dargestellt aus Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure und den gemischten Alpha- und Betamonosulfosäuren des Betanaphtols, werden in ca. 1000 Liter Wasser heiss gelöst; es wird so lange eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak zugegeben, als noch ein Niederschlag beim Erkalten erfolgt. Man lässt nun erkalten und filtrirt von dem Thonerdelack des Farbstoffes der Betasulfosäure des Betanaphtols ab. Im Filtrat fällt man den Farbstoff der Alphasulfosäure des Betanaphtols mit Kochsalz aus.

Beispiel zu Anspruch II.

50 kg Farbstoff, dargestellt aus den gemischten Di- und Trisulfosäuren des Betanaphtols (durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Betanaphtol bei 130 bis 140° C.) und Diazoazobenzolmonosulfosäure, werden in ca. 1000 Liter Wasser heiss gelöst und so lange mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag beim Erkalten erfolgt. Man lässt erkalten und filtrirt von dem Thonerdelack des Farbstoffes der Betanaphtoldisulfosäure ab.

Im Filtrat fällt man den Farbstoff der Betanaphtoltrisulfosäure mit Kochsalz aus.

An Stelle der Thonerdesalze können auch die Kalk-, Baryt- und Strontiansalze angewendet werden.

Wendet man z. B. zur Trennung des Farbstoffes (Anspruch I), der aus gemischter Alpha- und Betamonosulfosäure des Betanaphtols und Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure gewonnen ist, anstatt Thonerde einen Ueberschuss von Chlorcalcium an, so scheidet sich das Kalksalz des Farbstoffes der Alphasulfosäure des Betanaphtols beim Erkalten in Krystallen aus.

Patentansprüche: Verfahren zur Trennung von Azofarbstoffen, welche dargestellt sind durch Einwirkung von:

I. einem Gemenge der Alpha- und Betamonosulfosäure des Betanaphtols auf:
 1. Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure,
 2. Diazoazobenzolmonosulfosäure,

 und zwar unter theilweiser Benutzung des durch das Patent Nr. 18 027 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen;

II. einem Gemenge der Di- und Trisulfosäure des Betanaphtols auf:
 1. Alphadiazonaphtalinmonosulfosäure,
 2. Diazoazobenzol,
 3. Diazoazobenzolmonosulfosäure

 nach den oben beschriebenen Beispielen mittelst der Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze.

Nr. 26231. Cl. 22. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zweites Zusatzpatent zu Nr. 18027 vom 10. Mai 1883.

In dem D. R.-P. Nr. 18027 ist einerseits das Verfahren zur Darstellung des neutralen Natronsalzes der dort beschriebenen, neu entdeckten Monosulfosäure (der sogenannten Alphamonosulfosäure) des Betanaphtols, andererseits das Verfahren, neue Farbstoffe dadurch herzustellen, dass man dieses Salz auf Diazoverbindungen einwirken lässt, geschildert und patentirt (Patentanspruch I des Patentes Nr. 18027).

Die neue Alphamonosulfosäure erscheint bei ihrer Bildung im Gemenge mit der bereits früher bekannten und von Schäffer beschriebenen Betamonosulfosäure, und ebenso erscheinen die hieraus dargestellten beiden Natron-, Kali-, Kalk- oder anderen Salze zunächst im Gemenge.

In der gedachten Patentschrift ist nun erwähnt, dass man in Folge der Spritlöslichkeit des Natronsalzes der neuen Alphamonosulfosäure diese beiden Säuren dadurch von einander trennen kann, dass man das durch Eindampfen trocken gemachte Salzgemisch mit Spiritus kocht, und das hierin unlösliche Salz der Schäffer'schen von dem der neuen Sulfosäure durch Filtration trennt.

Das gegenwärtige Patent betrifft als Neuerung eine andere Trennungsweise unserer neuen Alphamonosulfosäure des Betanaphtols von den mit ihr gemischten Substanzen.

Wir haben gefunden, dass mit beiden Salzen der Sulfosäure ein dritter Körper vorkommt, der dieselben verunreinigt, und wahrscheinlich ebenfalls eine Sulfosäure des Betanaphtols ist, welches zur Farbenfabrikation bekanntlich selten in chemisch reiner Waare vorkommt und verarbeitet wird.

Das neue Trennungsverfahren beruht auf der Thatsache, dass der soeben genannte verunreinigende Körper und die früher bekannte Schäffer'sche Monosulfosäure des Betanaphtols mit sehr vielen Diazoverbindungen leichter und schneller Verbindungen eingehen als die von uns neu entdeckte Alphamonosulfosäure. Man bedient sich daher solcher Diazoverbindungen zu der gewünschten Trennung, namentlich des Diazobenzols, des Diazotoluols, des Diazoxylols, des Diazonaphtalins etc. Man stellt für eine gegebene wässerige Lösung der gemischten beiden Salze, wie solche durch den ersten Theil des in dem genannten Patente Nr. 18027 beschriebenen Verfahrens dargestellt ist, durch einen Versuch fest, wie viel von der gedachten Diazoverbindung

erforderlich ist, um den verunreinigenden fremden Körper, der zuerst angegriffen wird, und die Schäffer'sche Monosulfosäure auszufällen.

Der Vorversuch ist z. B. beendet, wenn das Filtrat des ausgesalzenen Farbstoffes mit Diazoazobenzolmonosulfosäure das reine Croceïnscharlach ergiebt. Der Vorversuch kann mannigfach variirt werden.

Hierauf trägt man unter Umrühren in das wässerige, ausreichend alkalisch gemachte Salzgemisch der Sulfosäuren die berechnete Menge der Diazoverbindung ein. Mehr von der Diazoverbindung hinzuzufügen, ist nicht schädlich, aber auch nicht nöthig, weil nach vollständiger Bindung der Schäffer'schen Säure auch ein Theil der neuen Monosulfosäure gebunden und für das weitere Verfahren verloren gehen würde. Weniger zu nehmen ist ebenfalls nicht räthlich, weil alsdann noch Schäffer'sche Monosulfosäure frei bleibt und das Endresultat insofern verschlechtert wird, als nicht reine Croceïnfarben entstehen.

Man kann naturgemäss auch zuerst lediglich die verunreinigenden Körper ausfällen, welche noch vor der Schäffer'schen Säure gebunden werden. Sie fallen in der Form eines schwer löslichen Niederschlages aus und werden durch Filtriren getrennt. Dieser Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist, kann als (blauer) Farbstoff nutzbar gemacht werden. Es erübrigt dann der Zusatz der für die Schäffer'sche Monosulfosäure erforderlichen Menge der Diazoverbindung.

Fällt man nunmehr den durch die Diazoverbindung und die Schäffer'sche Säure gebildeten Farbstoff in bekannter Weise, z. B. durch Salzwasser, aus und trennt ihn mechanisch, so bleibt in der Lauge das Salz unserer Alphamonosulfosäure zurück. Die weitere Verarbeitung dieser wässerigen Lösung, die nach Bedarf eingedampft oder weiter verdünnt werden kann, ist ebenso wie die Darstellung der im Salzgemisch befindlichen neuen Alphamonosulfosäure durch die uns bereits ertheilten Patente bekannt geworden. Das Trocknen des Salzes wird hierbei vermieden, da man mit der wässerigen Lösung desselben zu arbeiten hat.

Wenn man bei dem vorbeschriebenen Verfahren mit Diazonaphtalin arbeitet, so ist der durch Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure gebildete Farbstoff zum Theil derselbe, dessen Herstellungsart im D. R.-P. Nr. 5411 geschildert ist, und die Herstellungsart zwar abweichend, aber ähnlich, weshalb die Gewinnung dieses Farbstoffes nur nach eingeholter Erlaubniss des Patentinhabers von P.-R. Nr. 5411 stattfinden soll.

Patentansprüche: Die Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure des Betanaphtols von der isomeren, mit ihr im Gemenge dargestellten Alphamonosulfosäure des Betanaphtols durch Einwirkung von Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol, Diazonaphtalin oder

anderen Diazoverbindungen auf die wässerige und alkalische Lösung beider Salze, derartig:

1. dass man von der Diazoverbindung mindestens diejenige Menge hinzusetzt, welche sowohl die verunreinigenden Stoffe, als auch die Schäffer'sche Monosulfosäure bindet, und den Farbstoff aussalzt, oder derartig:
2. dass man zunächst so viel von der Diazoverbindung zusetzt, als erforderlich ist, um die verunreinigenden Stoffe in Form eines schwer löslichen Niederschlages zu fällen, und nach dessen Entfernung die Schäffer'sche Monosulfosäure durch weiteren entsprechenden Zusatz der Diazoverbindung ausfällt und den Farbstoff aussalzt.

Nr. 26673. Cl. 22. Verfahren zur Abscheidung eines Theiles der Schäffer'schen Monosulfosäure des Betanaphtols von der mit ihr im Gemenge erzeugten Alphamonosulfosäure des Betanaphtols.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Drittes Zusatzpatent zu Nr. 18027 vom 22. Juni 1883.

In der Patentschrift Nr. 18027 ist mitgetheilt, dass eine bis dahin unbekannte, von uns „Alphamonosulfosäure des Betanaphtols" genannte Säure neben der durch Schäffer (Ann. d. Chem. **152**, 296) bekannt gewordenen Monosulfosäure des Betanaphtols entsteht, wenn man das in der Patentschrift beschriebene Verfahren der raschesten Sulfonirung bei niedrigster Temperatur beobachtet.

Da die von uns in dieser Weise hergestellte Alphamonosulfosäure schönere Farben giebt und darum werthvoller ist als die Schäffer'sche, so ist es erwünscht, die Schäffer'sche Monosulfosäure, welche aus diesem Grunde eine Verunreinigung der Alphasäure darstellt, nach Möglichkeit zu entfernen.

In der Patentschrift Nr. 18027 ist zu diesem Zwecke das Verfahren der Trennung der Natronsalze mittelst Spiritus vorgeschlagen und beschrieben. Die vorliegende Erfindung hat andere Trennungsweisen zum Gegenstande, welche die Verunreinigung zwar nur zum grössten Theil beseitigen, dafür aber bedeutend einfacher und billiger sind.

Das Verfahren gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Salze der beiden isomeren Naphtolmonosulfosäuren in Wasser.

I.

Sobald die Schmelze, d. h. das durch die rasche und bei der mässigen Temperatur erfolgende Sulfonirung aus Naphtol und Schwefel-

säure erzeugte Gemisch, in kaltes Wasser gegossen (auf 1 Gew.-Thl. Schmelze 10 Thle. Wasser) und eingerührt ist, wird sie mit ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien, z. B. Kalk, Baryt etc., neutralisirt, gekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat wird hierauf so lange eingedampft, als sich Salz der Schäffer'schen Sulfosäure in Form eines Niederschlages abscheidet, welcher alsdann durch Filtration von dem in Lösung bleibenden, noch nicht ganz reinen Salz der neuen Alphamonosulfosäure des Betanaphtols getrennt wird. In dieser Weise können bis $^4/_5$ der vorhandenen Schäffer'schen Monosulfosäure abgeschieden werden.

II.

Die unter I. genannte Naphtolsulfosäureschmelze wird mit Wasser (auf 1 Thl. Schmelze ca. 2 Thle. Wasser) verdünnt und mit kohlensauren Alkalien, namentlich Soda oder Potasche, beide am besten in fester Form, in der Kälte neutralisirt. Wenn Neutralisation eingetreten ist, haben sich $^4/_5$ bis $^5/_6$ der Schäffer'schen Sulfosäure als Alkalisalz in der Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages abgeschieden und werden ohne Weiteres von dem in Lösung bleibenden neuen Sulfosalze mechanisch getrennt.

III.

Die unter I. genannte Naphtolsulfosäureschmelze (als geeigneter Grad der Verdünnung hat sich 1 Gew.-Thl. Schmelze auf 3 Gew.-Thle. Wasser erwiesen) wird mit ungefähr $^2/_3$ derjenigen Menge von kaustischem Alkali versetzt, welche nöthig wäre, um das Ganze neutral zu machen. Beim Erkalten scheiden sich ca. $^4/_5$ der Schäffer'schen Sulfosäure als saures Alkalisalz aus. Das Filtrat enthält unsere neue Alphasäure neben wenig Schäffer'scher Monosulfosäure und geringen Verunreinigungen.

Die auf die vorstehend unter I., II. und III. geschilderte Weise von der Schäffer'schen Monosulfosäure zum grössten Theil befreiten Filtrate sind unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen geeignet.

Es können jedoch auch diese Farben, bevor sie in den Handel gebracht werden, von den geringen Mengen der sie ein wenig verschlechternden, aus der Schäffer'schen Monosulfosäure gebildeten Farbstoffe befreit werden.

Es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, die Filtrate selbst von dem Reste der Schäffer'schen Monosulfosäure, z. B. mit der in unserer Patentschrift Nr. 18027 geschilderten Trennungsmethode mittelst Alkohols oder mit der in dem zweiten Zusatzpatent (P.-R. Nr. 26231) dargestellten Trennungsmethode mittelst Diazobenzols u. s. w., oder in irgend einer anderen Weise zu befreien.

Patentanspruch: Die theilweise Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure aus dem durch schnelle Sulfonirung bei mässiger

Temperatur entstehenden Gemisch dieser Säure und der sogenannten Bayer'schen Alphamonosulfosäure des Betanaphtols

a) durch Neutralisiren des Gemisches mit ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien und darauf folgendes Kochen und Eindampfen, oder

b) durch Neutralisiren mit Soda, Potasche oder anderen kohlensauren Alkalien in der Kälte, oder

c) durch Neutralisiren mit kaustischem Kali bis zu etwa $^2/_3$ Basicität und Erkalten des Gemenges,

sowie durch mechanische Trennung der hierbei sich bildenden Salze der Schäffer'schen Monosulfosäure von dem in Lösung bleibenden, wenig verunreinigten Salze der Alphamonosulfosäure.

Nr. 26 938. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolsulfosäuren aus β-Dinaphtyläther.

Farbenfabrik, vorm. Brönner in Frankfurt a. M.

Vom 21. Juli 1883. Erloschen im Mai 1887.

Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass aus dem bei der Betanaphtolfabrikation entstehenden Nebenproduct, nämlich dem Betadinaphtyläther ($C_{20}H_{14}O$), durch Einwirkung von Sulfonirungsmitteln (concentrirte Schwefelsäure, Anhydrid, Pyrosulfat etc.) bei höherer Temperatur Sulfosäuren des Betanaphtols entstehen.

Die Reaction verläuft beispielsweise für Betanaphtoldisulfosäuren nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\beta\, C_{20}H_{14}O}_{\text{Betadinaphtyläther}} + 4\, H_2SO_4 = \underbrace{2\, \beta\, C_{10}H_5OH(SO_3H)_2}_{\text{Betanaphtoldisulfosäure}} + 3\, H_2O.$$

Beispiele für Betanaphtolsulfosäuren.

1. Man erwärmt 1 Thl. Betadinaphtyläther mit 2 bis 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure von 66° B. auf 90 bis 100° C. so lange, bis eine Probe der Schmelze in Wasser klar löslich ist.

2. Um Betanaphtoldisulfosäuren darzustellen, erwärmt man 1 Thl. Betadinaphtyläther mit 3 Thln. Oleum von ca. 10 Proc. Anhydridgehalt auf 110 bis 120° C. während einer Zeitdauer von fünf bis sechs Stunden.

3. Die Betanaphtoltrisulfosäuren erhält man, indem man zuerst 1 Thl. Betadinaphtyläther mit 3 Thln. Oleum von ca. 10 Proc. Anhydridgehalt während fünf bis sechs Stunden auf 110 bis 120° C. erhitzt und nun noch 2 Thle. Oleum von 45 Proc. Anhydridgehalt zugiebt und weitere drei bis vier Stunden auf 140 bis 150° C. erhitzt.

Die auf diese Weise erhaltenen Betanaphtolsulfosäuren lassen sich in gleicher Weise wie die aus Betanaphtol direct erzeugten auf Farbstoff weiter verarbeiten.

Patentanspruch: Die Darstellung von Betanaphtolsulfosäuren durch Einwirkung von Sulfonirungsmitteln auf Betadinaphtyläther.

Nr. 27 346. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtalinsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben.

Louis Freund in St. Ludwig (Ober-Elsass).

Vom 24. Februar 1883.

(Uebertragen auf die Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Umwandlung der beiden bei der Behandlung des Naphtalins mit überschüssiger Schwefelsäure in höherer Temperatur entstehenden, als Alpha- und Beta- unterschiedenen Naphtalindisulfosäuren in Amidonaphtalindisulfosäuren und die Verwendung der auf diese Weise hergestellten Amidonaphtalindisulfosäuren für die Fabrikation von Farbstoffen.

Amidonaphtalindisulfosäuren oder Naphtylamindisulfosäuren sind, wie es scheint, auch schon auf anderen Wegen erhalten worden. (Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, S. 821.)

Die aus dieser Säure erhaltene Diazoverbindung wurde mit folgenden Basen und Phenolen combinirt:

Diphenylamin, Naphtylamin, Phenol, Resorcin;
α-Naphtol, β-Naphtol und Aethern der Phenole.

Wie aus dem Schlusssatze der dortigen Mittheilungen hervorgeht, sind diese angeführten Azofarbstoffe in Wasser nicht löslich, sondern nur alkohollöslich, denn der Schlusssatz heisst:

„Die mit den Sulfosäuren der Phenole erzeugten Farbstoffe sind in Wasser löslich."

Die Farbstoffe, welche die Diazoverbindung der nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Amidonaphtalindisulfosäure mit obigen Basen und Phenolen giebt, sind jedoch in Wasser leicht löslich und unterscheiden sich also hierin vortheilhaft von den oben erwähnten.

Die an genanntem Orte aufgeführte Naphtylamindisulfosäure ist ein Derivat des α-Naphtylamins.

Die aus Naphtalindisulfosäure hergestellte Amidonaphtalindisulfosäure ist jedoch ein Derivat des β-Naphtylamins und werden hierfür folgende Beweise vorgebracht.

Durch Kochen der wässerigen sauren Lösung der Diazonaphtalindisulfosäuren erhält man eine Naphtoldisulfosäure. Das Natriumsalz

dieser Naphtoldisulfosäure ist in Alkohol von 80⁰ Tralles sehr leicht löslich und giebt, mit Diazoxylidin combinirt, einen Farbstoff, welcher vollständig identisch ist mit dem Farbstoff aus Diazoxylidin und dem in Alkohol von 80⁰ Tralles leicht löslichen Salze der β-Naphtoldisulfosäure.

Der analoge Farbstoff aus α-Naphtoldisulfosäure ist in alkalischer Lösung gelb, in saurer jedoch blauroth, hat also Eigenschaften, welche eine Verwechselung mit den entsprechenden Derivaten des β-Naphtols unmöglich machen.

Ueberhaupt zeigen die Naphtylamindisulfosäure und die daraus hergestellte Naphtoldisulfosäure in keiner Beziehung das Verhalten der α-Derivate. Alle bis jetzt bekannten Sulfosäuren des α-Naphtylamins geben, mit Salpetersäure behandelt, entweder Binitronaphtol oder Binitronaphtolmonosulfosäure.

Andererseits lassen sich alle Sulfosäuren des α-Naphtols durch entsprechende Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls in dieselben Producte überführen.

Die nach diesem Verfahren hergestellte Naphtylamindisulfosäure und Naphtoldisulfosäure zeigen ein solches Verhalten nicht und sind also auch dadurch als β-Derivate charakterisirt.

1. Darstellung der Amidonaphtalindisulfosäuren.

Als Ausgangsmaterial verwende ich die freie Naphtalinalpha- und Naphtalinbetadisulfosäure oder deren Salze, jede für sich oder ein Gemisch derselben.

Durch Behandlung von Naphtalin mit überschüssiger Schwefelsäure bei einer Temperatur von 160 bis 200⁰ C. erhält man beide Naphtalindisulfosäuren, welche mittelst der Kalksalze mit Leichtigkeit getrennt werden können.

Die freien Säuren oder beliebige Salze derselben lassen sich durch Behandlung mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit Nitraten und Schwefelsäure in Mononitroproducte überführen, welche, der Reduction unterworfen, die entsprechenden Amidonaphtalindisulfosäuren liefern.

Beispiel I.

20 kg Naphtalin werden mit 100 kg concentrirter Schwefelsäure acht bis zehn Stunden auf 160 bis 200⁰ erhitzt; hierauf lässt man erkalten und trägt unter Vermeidung allzu grosser Temperaturerhöhung 40 kg Salpetersäure von 50 Proc. oder die entsprechende Menge eines Nitrates ein. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Reactionsmasse in 200 Liter Wasser eingetragen und mit Eisenfeilspänen reducirt.

Durch Behandeln mit Kalkmilch erhält man die Kalksalze der

Amidonaphtalindisulfosäuren, welche durch Eindampfen concentrirt und dann verwendet werden können.

Beispiel II.

33 kg naphtalindisulfosaures Natron werden in 50 kg concentrirter Schwefelsäure gelöst und 25 kg Salpetersäure oder die entsprechende Menge eines Nitrates langsam eingetragen. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe, wie oben angegeben.

2. Darstellung der Farbstoffe.

a) Die Diazoverbindungen der so hergestellten Amidonaphtalindisulfosäuren verbinden sich sehr leicht mit Phenolen, Oxyphenolen, deren Aethern, Homologen und Sulfosäuren, mit primären, secundären und tertiären aromatischen Basen, deren Homologen und Sulfosäuren, ferner mit Amidoazokörpern, deren Homologen und Sulfosäuren.

b) Im Weiteren verbindet sich die Amidonaphtalindisulfosäure mit den Diazoverbindungen des Anilins, dessen Homologen und Sulfosäuren, mit den Diazoverbindungen des α- und β-Naphtylamins, dessen Homologen und Sulfosäuren, mit den Diazoverbindungen des Amidoazobenzols, dessen Homologen und Sulfosäuren. Alle diese Azoverbindungen sind Farbstoffe, welche in Wasser leicht löslich sind.

Beispiel I.

Eine Lösung von 30 kg der nach oben beschriebenem Verfahren hergestellten Amidonaphtalindisulfosäure in 300 Liter Wasser wird mittelst 6,9 kg Natriumnitrit in die Diazoverbindung übergeführt, um sie in eine mit Eis gekühlte alkalische Lösung von 9,4 kg Phenol in 100 Liter Wasser einlaufen zu lassen. Der Farbstoff ist gelborange und wird ausgesalzen.

Wenn man das Phenol ersetzt durch 10,5 kg Anisol*) oder 12,5 kg Orcin, 11 kg Resorcin, 20 kg Benzylresorcin, so erhält man Farbstoffe von Rothorange bis Braunorange.

Beispiel II.

Ponceaurothe Farbstoffe erhält man aus obiger Menge der Diazoverbindung mit 14,4 kg Naphtol, 17,2 kg Naphtoläthyläther*), 22,4 kg Naphtolsulfosäure, 30,4 kg Naphtoldisulfosäure, 16 kg Dioxynaphtalin

Beispiel III.

Man lässt die oben angegebene Menge der Diazoverbindung in die salzsaure Lösung einer der nachstehend angegebenen Basen einlaufen. Vor dem Aussalzen wird alkalisch gemacht.

9,3 kg Anilin,
10,5 „ Toluidin,

*) !

11,7 kg Xylidin,
17,2 „ Sulfanilsäure,
18,6 „ Xylidinsulfosäure,
18,0 „ Amidoazobenzol,
26,0 „ Amidoazobenzolmonosulfosäure,
34,0 „ Amidoazobenzoldisulfosäure.

Diese Verbindungen ergeben bordeauxrothe bis violette Farbstoffe.

14,3 kg α-Naphtylamin,
14,3 „ β-Naphtylamin,
30,3 „ Amidonaphtalindisulfosäure,
12,1 „ Dimethylanilin,
12,1 „ Monäthylanilin,
15,9 „ Diphenylamin,
23,9 „ Diphenylaminsulfosäure.

Diese Verbindungen ergeben gelbbraune bis rothbraune Farbstoffe.

Beispiel IV.

In eine alkalisch gehaltene Lösung von 30 kg Amidonaphtalindisulfosäure in 300 Liter Wasser lässt man langsam die Diazoverbindungen nachstehender Körper einfliessen; der Farbstoff entwickelt sich sofort oder erst beim Ansäuern mit Essigsäure. Diese Farbstoffe stimmen im Wesentlichen überein mit den schon angegebenen aus Diazonaphtalindisulfosäure und denselben Basen.

Man verwendet also die Diazoverbindung von:

9,3 kg Anilin,
10,5 „ Toluidin,
11,7 „ Xylidin,
17,2 „ Sulfanilsäure,
18,6 „ Xylidinsulfosäure,
18,0 „ Amidoazobenzol,
26,0 „ Amidoazobenzolmonosulfosäure,
34,0 „ Amidoazobenzoldisulfosäure,
14,3 „ α- und β-Naphtylamin,
30,3 „ Amidonaphtalindisulfosäure.

Die Diazonaphtalindisulfosäure geht beim Erhitzen in wässeriger Lösung in eine Naphtoldisulfosäure über. Diese liefert orange, ponceaurothe bis bordeauxrothe Farbstoffe mit den Diazoverbindungen des Anilins, dessen Homologen und Sulfosäuren, des Amidoazobenzols, dessen Homologen und Sulfosäuren, des α- und β-Naphtylamins und dessen Sulfosäuren.

Patentanspruch: Die Herstellung von Amidonaphtalindisulfosäuren durch Reduction der in Nitroproducte übergeführten Naphtalindisulfosäuren, sowie ferner die Herstellung von Farbstoffen aus den so

gewonnenen Amidonaphtalindisulfosäuren durch Einwirkung der Diazoverbindungen derselben auf die unter 2 a) angeführten Körper oder durch Einwirkung der Amidonaphtalindisulfosäuren auf die Diazoverbindungen der unter 2 b) angeführten Körper.

Nr. 27378. Cl. 22. Verfahren zur Umwandlung der Betanaphtolmono- und -polysulfosäuren in die entsprechenden Naphtylaminverbindungen.

Dr. Ludwig Landshoff in Berlin.

Abhängig vom Patent Nr. 22547. Vom 23. Januar 1883.

(Uebertragen auf die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Bei der bisher bekannten Methode, die Hydroxylgruppe der Naphtylverbindungen der Betareihe in die Amidogruppe überzuführen, lag für die technische Ausführung ein Haupthinderniss darin, dass absolut schliessende Apparate in Anwendung genommen werden mussten und daher die Gefahr einer Explosion durch den bei der Operation entstehenden Druck, der bei einer Temperatur von ca. 200° auf 30 bis 40 Atmosphären stieg, in hohem Maasse vorhanden war.

Das nachfolgende Verfahren des Ersatzes der Hydroxyl-(HO)-Gruppe durch die Amido-(NH_2)-Gruppe schliesst jeden Druck und somit jede Gefahr aus. Es beruht auf der bisher unbekannten Thatsache, dass höhere Temperatur allein bei der Einwirkung von Ammoniak die Umwandlung der Betanaphtolsulfosäuren in die entsprechenden Betanaphtylaminsulfosäuren ermöglicht. Es vollzieht sich hierbei die Umwandlung der Naphtoldisulfosäuren in Naphtylamindisulfosäuren und noch mehr die Umwandlung der Trisulfosäuren in weit geringerer Zeit und bei niedererer Temperatur, als dies bei den Monosulfosäuren der Fall ist.

Das Verfahren ist folgendes:

Die Salze der Betanaphtolsulfosäuren, von denen sich am besten die Alkalisalze eignen, werden ca. 12 Stunden hindurch in dem weiter unten beschriebenen Apparate auf 200 bis 250° erhitzt, während ein langsamer Strom NH_3-Gas durchgeleitet wird. Bei der angegebenen Dauer der Zeit- und Temperaturverhältnisse sind kleine Differenzen nicht ausgeschlossen. Als NH_3-Entwickler dient ein Gemenge von CaO und NH_4Cl oder starkes (25proc.) wässeriges NH_3, am besten mit NH_3 gesättigte $CaCl_2$-Lösung. Das NH_3-Gas wirkt, ob feucht oder durch Kalk getrocknet angewendet, in gleicher Weise; es verlangen jedoch die monosulfosauren Salze höhere Temperaturen als die Salze der Polysulfosäuren, die bei zu starkem Erhitzen leicht Betanaphtylamin abspalten.

Die Umsetzung geht nach der Formel vor sich:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_3M \end{matrix} + NH_3 = C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3M \end{matrix} + H_2O,$$

oder

$$C_{10}H_5 \begin{matrix} OH \\ (SO_2M)_3 \end{matrix} + NH_3 = C_{10}H_5 \begin{matrix} NH_2 \\ (SO_3M)_2 \end{matrix} + H_2O,$$

oder

$$C_{10}H_4 \begin{matrix} OH \\ (SO_3M)_3 \end{matrix} + NH_3 = C_{10}H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ (SO_3M)_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Das Verfahren lässt sich ganz allgemein auf alle bisher bekannten Betanaphtolsulfosäuren anwenden.

Es geben u. A. die

Betanaphtolmonosulfosäuren (nach Schäffer),
Betanaphtolmonosulfosäure (Na-Salz in Alkohol löslich),
Betanaphtolalphadisulfosäure,
Betanaphtolbetadisulfosäure,
Betanaphtoltrisulfosäuren (erhalten durch Behandeln von Betanaphtol mit SO_3-haltiger H_2SO_4)

die entsprechenden Betanaphtylaminverbindungen.

Als Apparat wird ein eisernes, an beiden Seiten offenes, liegendes cylindrisches Gefäss in Anwendung genommen, das von einem eisernen Mantel, der als Luft- oder Oelbad dient, umgeben und mit einem seitlichen Rührwerk, sowie dicht verschliessbaren Oeffnungen für Thermometer versehen ist. Die Form des Apparates kann leicht modificirt werden. Um das entwickelte NH_3-Gas möglichst auszunutzen, können sich mehrere solcher Apparate hinter einander befinden, die mit demselben oder verschiedenen naphtolsulfosauren Salzen beschickt sind; etwa unabsorbirtes NH_3 gelangt in eine mit H_2O- oder $CaCl_2$-Lösung gefüllte Vorlage.

Die entstandenen betanaphtylaminsulfosauren Salze geben, in bekannter Weise diazotirt, mit Aminen, Phenolen, Oxyphenolen, Naphtolen bezw. deren Aethern und Sulfosäuren combinirt, eine Reihe von Farbstoffen, die sich in der Phenolreihe zwischen Gelb, Orange und Braun, in der Alphanaphtolreihe zwischen Roth und Blauviolett, in der Betanaphtolreihe zwischen Gelborange und Rothorange bewegen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Betanaphtylaminmonosulfosäuren, sowie eines Gemisches von Betanaphtylaminpolysulfosäuren, darin bestehend, die Alkalisalze der entsprechenden Naphtolsulfosäuren etwa 12 Stunden in einem auf 200 bis 250° erhitzten Apparat mit Ammoniakgas ohne Anwendung von Druck zu behandeln, wobei geringe Abweichungen in der Zeitdauer und den Temperaturgraden nicht ausgeschlossen sind.

Nr. 29084. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung und Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren, sowie zur Gewinnung von Azofarbstoffen aus einer derselben.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 2. März 1884.

Durch R.-P. Nr. 20760 der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird die Darstellung einer in Wasser schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure beschrieben; aus der Patentbeschreibung R.-P. Nr. 22547 von der Farbenfabrik, vorm. Brönner in Frankfurt a. M., kennen wir eine von dieser verschiedene, schwer lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Ausserdem wird in den beiden Patenten je eine leicht lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure erwähnt.

Wir haben nun gefunden, dass die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschriebene schwer lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem Gemenge von drei verschiedenen β-Naphtylaminmonosulfosäuren besteht. Zur Trennung benutzen wir einerseits die ungleiche Löslichkeit der Natronsalze in starkem Spiritus und andererseits die der Barytsalze in Wasser.

Das Natronsalz der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird mit der sechsfachen Menge 90- bis 95proc. Alkohols ausgekocht, abfiltrirt und der Spiritus abdestillirt. Das in Lösung befindliche Quantum beträgt etwa die Hälfte der angewendeten Menge Substanz.

I.

Aus der wässerigen Lösung des in Spiritus schwer löslichen Theiles fällt auf Zusatz von Salzsäure die freie β-Naphtylaminmonosulfosäure in ganz kleinen verfilzten Nädelchen.

Durch Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung erhält man die Säure in kurzen dicken Prismen.

Die Säure löst sich in 200 Thln. kochenden und 1000 Thln. 15° C. warmen destillirten Wassers.

In Spiritus ist sie beinahe unlöslich.

Ihre Lösungen sowie die ihrer Salze fluoresciren blau. Das Natronsalz ist in Spiritus sehr schwer löslich (1 Thl. in 120 Thln. 96proc. siedenden Alkohols) und krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten grossen Prismen oder in grossen, dünnen, vierseitigen Blättchen. Das Barytsalz der Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in prachtvollen Krystallgarben von breitgedrückten bis zu 2 cm langen Säulen. Durch salpetrige Säure entsteht aus dieser β-Naphtylaminmonosulfosäure eine Diazoverbindung von

grüngelber Farbe und grosser Schwerlöslichkeit in Wasser. Beim Kochen mit angesäuertem Wasser geht die Diazoverbindung quantitativ in die α-Monosulfosäure des β-Naphtols über.

II.

Zur weiteren Verarbeitung des in Spiritus leicht löslichen Theiles des Natronsalzes der β-Naphtylaminmonosulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden die freien Säuren durch Zusatz von Salzsäure aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes ausgeschieden und durch Kochen mit kohlensaurem Baryt deren Barytsalze dargestellt. Beim Erkalten der abfiltrirten Lösung scheidet sich in ziemlich geringer, ca. 10 Proc. der verarbeiteten ursprünglichen Masse betragender Menge ein Salz ab, das an seiner grossen Schwerlöslichkeit in Wasser und seinem Silberglanz leicht als das von der Farbenfabrik, vorm. Brönner, in P.-R. Nr. 22 547 beschriebene erkannt wird.

Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der Lösung dieses Salzes die β-Naphtylaminmonosulfosäure in prächtig silberglänzenden Blättchen.

Die aus dieser β-Naphtylaminmonosulfosäure entstehende Diazoverbindung ist grüngelb gefärbt und in Wasser ziemlich löslich.

III.

In Lösung bleibt das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz einer bisher ganz unbekannten β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Erst aus ganz concentrirten wässerigen Lösungen des mit reiner Säure dargestellten Barytsalzes konnten kleine, warzenförmig gruppirte, undeutliche Kryställchen erhalten werden.

Das Natronsalz ist in Spiritus leicht löslich (1 Thl. in ca. 10 Thln. siedenden Alkohols) und konnte aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden.

Die wässerigen und alkoholischen Lösungen sowohl der Salze als der freien Säure fluoresciren rothblau. Setzt man zur wässerigen Lösung eines Salzes dieser Säure Salzsäure, so fällt die β-Naphtylaminmonosulfosäure in langen, bis zu 1 cm messenden feinen Nädelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie in perlmutterglänzenden Blättchen.

Die Säure löst sich in 260 Thln. siedenden und in 590 Thln. 15° C. warmen destillirten Wassers; in Spiritus ist sie beinahe unlöslich.

Lässt man salpetrige Säure auf die β-Naphtylaminmonosulfosäure einwirken, so findet bei hinreichender Verdünnung zunächst Lösung und nachher Ausscheidung der grüngelb gefärbten, in Wasser schwer löslichen Diazoverbindung statt. Kocht man diese mit angesäuertem Wasser, so erhält man eine neue β-Naphtolmonosulfosäure. Die Lösung des Natronsalzes derselben fluorescirt grünblau, durch Eisenchlorid wird sie ganz schwach violettroth gefärbt. Auf Zusatz von Diazo-

naphtionsäure entsteht ein Azofarbstoff, der durch Kochsalz in rothen Flocken ausgefällt wird und Wolle roth färbt.

Die beim Färben damit erzielte Nuance ist viel gelber als die mit dem Farbstoff aus Schäffer'scher Säure und blauer als die mit dem der α-Monosulfosäure des β-Naphtols erhaltene.

Technischen Werth besitzen die Farbstoffe aus dieser neuen β-Naphtolmonosulfosäure nicht, weil sie nicht rein genug färben.

Anstatt der Barytsalze kann man zur Trennung der in dem in Spiritus leicht löslichen Natronsalz enthaltenen β-Naphtylaminmonosulfosäuren auch die Kalk- oder Strontiumsalze verwenden.

Auch durch die verschiedene Löslichkeit der beiden in heissem Spiritus leicht löslichen Natronsalze in kaltem Alkohol lassen sich die Brönner'sche und die neue Säure ziemlich vollständig trennen; während nämlich das Natronsalz unserer Säure in heissem und kaltem Alkohol ziemlich gleich löslich ist, ist die Löslichkeit desjenigen der Brönner'schen Säure in heissem Spiritus fünfmal so gross als in kaltem; lässt man daher die alkoholische Lösung der Natronsalze stehen, so scheidet sich das der Brönner'schen Säure grösstentheils ab.

Durch Combination der unter III. beschriebenen neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure mit α- und β-Naphtolsulfosäuren erhält man Azofarbstoffe, welche sich von denjenigen aus der β-Naphtylaminmonosulfosäure I. zu erhaltenden sehr wesentlich unterscheiden. Die Unterschiede zeigen sich besonders scharf an damit gefärbter Baumwolle.

Während z. B. der Farbstoff aus β-Naphtylaminmonosulfosäure I. und der α-Naphtolmonosulfosäure (aus Naphtionsäure) sehr blau ponceauroth, der mit der α-Naphtolmonosulfosäure (aus Laurent'scher Sulfonaphtalidamsäure) hell bordeauxroth färbt, erzielt man mit den entsprechenden Farbstoffen der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. Farben von den Nuancen eines Ponceau 2 R bezw. eines blauen Ponceau.

Die Farbstoffe aus dieser letzteren Säure sind aber reiner und darum werthvoller als die aus der ersteren.

Es ist daher von Wichtigkeit, den Sulfurirungsprocess so zu leiten, dass die Ausbeute an unserer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III möglichst bedeutend werde. Unsere Versuche haben gezeigt, dass man durch entsprechende Abänderung des Sulfurirungsprocesses die Ausbeute an der einen oder der anderen β-Naphtylaminmonosulfosäure erheblich steigern kann. Sulfurirt man β-Naphtylamin mit der dreifachen Menge 66grädiger Schwefelsäure bei 100 bis 105° C. (P.-R. Nr. 20760), so erhält man ein Säuregemenge, welches ca. 50 Proc. der Säuren enthält, deren Natronsalze in Spiritus leicht löslich sind, wovon ca. 80 Proc. auf unsere neue und ca. 20 Proc. auf die Brönner'sche Säure kommen.

Bei Anwendung von stark rauchender Schwefelsäure, Einhaltung einer möglichst niederen Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer

wird der Gehalt des Säuregemenges an der neuen Säure (III.), deren Natronsalz in Spiritus leicht löslich ist, erheblich gesteigert und die Entstehung der Brönner'schen Säure beinahe ganz vermieden.

Erwärmt man länger, als zum Sulfuriren nothwendig ist, so wird die Ausbeute an unserer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure geringer, während sich mehr Brönner'sche und leicht lösliche β-Naphtylaminmonosulfosäuren bilden; letztere entsteht in sehr beträchtlicher Menge, wenn man rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt anwendet. Bei längerem Erhitzen von β-Naphtylamin mit 66 grädiger Schwefelsäure auf über 120° erhält man weniger Säure I. und eine grössere Ausbeute an in Alkohol leicht löslichen Natronsalzen; es bildet sich aber mehr Brönner'sche Säure und ausserdem unsere Säure verunreinigende Substanzen, deren Entfernung sehr schwierig ist.

Folgendes Verfahren hat sich am besten bewährt:

1 Thl. β-Naphtylamin wird mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt so lange auf 70 bis 80° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich auf Zusatz von Ammoniak klar löst. Hierauf giesst man das Säuregemenge in die zehnfache Menge kalten Wassers, lässt es einige Zeit stehen und filtrirt die abgeschiedene schwer lösliche Säure ab.

Durch Umwandlung in die Natronsalze und Trennung derselben nach der oben beschriebenen Methode erhält man die einheitlichen Säuren.

Die Ausbeute an unserer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. beträgt hierbei 68 bis 70 Proc.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines in Wasser schwer löslichen Säuregemenges, welches hauptsächlich diejenige β-Naphtylaminmonosulfosäure enthält, deren Natronsalz in 90 bis 95 proc. Spiritus leicht löslich ist, durch Sulfurirung von β-Naphtylamin mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 10 bis 20 Proc. Anhydridgehalt bei einer 85° nicht übersteigenden Temperatur und möglichst kurzer Einwirkungsdauer nach der oben beschriebenen Methode.

2. Verfahren zur Gewinnung der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. aus dem bei der Sulfurirung des β-Naphtylamins entstehenden Gemenge der schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren unter Anwendung der ungleichen Löslichkeit der Natronsalze in Spiritus und der Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze in Wasser.

3. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination der Diazoverbindung der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. mit α- und β-Naphtolsulfosäuren. An Stelle der aus dem in Spiritus leicht löslichen Natronsalz abgeschiedenen einheitlichen

Säuren kann das leicht lösliche, unbedeutende Mengen der Brönner'schen Säure enthaltende Natronsalz direct verwendet werden.

Nr. 30077. Cl. 22. Verfahren zur Trennung der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Anwendung des Tetrazodiphenyls, dessen Homologen und Sulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Viertes Zusatzpatent zu Nr. 18027 vom 1. März 1884 ab.

In unserem D. R.-P. Nr. 18027 haben wir die Entdeckung der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols als einer mit der von Schäffer beschriebenen isomeren und mit ihr regelmässig gleichzeitig entstehenden mitgetheilt und haben ferner ein Verfahren beschrieben, um diese Alphamonosulfosäure neben der Schäffer'schen in reichlicher Ausbeute zu bereiten.

Wir haben ferner daselbst die Spiritustrennung zur Isolirung der neu entdeckten Alphamonosulfosäure empfohlen.

In unserem D. R.-P. Nr. 26231, Zusatz zum Patent Nr. 18027 haben wir ferner die Entdeckung mitgetheilt, dass das Sulfurirungsproduct des Betanaphtols neben beiden isomeren Sulfosäuren in erheblichen, aber wechselnden Mengen einen dritten Körper enthält, dessen chemische Zusammensetzung noch nicht bekannt ist, den wir aber ebenfalls für eine Sulfosäure des Betanaphtols halten.

Es ist uns gelungen, ein weiteres werthvolles Verfahren zu finden, um unsere neue Alphamonosulfosäure in der Form ihres Natron-, Kalk-, Kali- oder Ammoniaksalzes aus diesem Gemenge zu isoliren, nämlich durch Anwendung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodixylyl und anderen von den Homologen des Benzidins abgeleiteten Tetrazoverbindungen und deren Sulfosäuren.

Wir haben gefunden, dass sich die soeben genannten Verbindungen zu dem Monosulfosäuregemisch des Betanaphtols ähnlich verhalten, wie wir dies in dem Patent Nr. 26231 bezüglich des Diazobenzols und anderer Diazoverbindungen angegeben haben. Die meiste Bindungsenergie zeigt auch hier der schon genannte fremde Körper, der sich zuerst mit den genannten Verbindungen vereinigt. Demnächst wird die Schäffer'sche Sulfosäure des Betanaphtols gebunden. Erst in dritter Linie bindet sich die Alphamonosulfosäure. Wenn von jenen Verbindungen nur so viel vorhanden ist, als sich mit den beiden ersteren Körpern und den etwaigen sonstigen Verunreinigungen zu Azokörpern vereinigt, so bilden sich daher die letzteren ausschliesslich aus den weniger werthvollen Körpern, die sämmtlich als Verunreinigung der

werthvollen Alphasäure gelten, und die letztere wird technisch rein in Form ihres wässerig gelösten Salzes erhalten.

Das Verfahren hat sowohl vor der alten Spiritustrennungsart den Vorzug der Billigkeit und Schnelligkeit, da der theure Spiritus und das Eindampfen vermieden werden, als auch folgenden Vortheil vor der Trennung mit Diazobenzol und anderen Diazoverbindungen: Der neue Farbstoff, den das Tetrazodiphenyl und seine Ersatzmittel mit dem abgeschiedenen Gemenge ergeben, ist ein werthvolles Bordeauxroth. Der Körper, welcher durch Paarung des Tetrazodiphenyls mit der Schäffer'schen Säure allein entsteht, ist bereits bekannt; er ist indess im Wasser fast unlöslich und daher als Farbstoff überhaupt nicht brauchbar gewesen. Sobald man aber mit der Schäffer'schen Säure unseren mehrgenannten fremden Körper im Gemenge belässt, ergiebt sich jener sich gut ausfärbende, leicht lösliche bordeauxrothe Farbstoff. Deswegen ist dieses Trennungsverfahren neben den bisherigen wirthschaftlich besonders vortheilhaft.

Die Herstellung des Tetrazodiphenyls und seiner Homologen geschieht in bekannter Weise. Sie werden in wässeriger Lösung angewendet. Die zur Abscheidung der fremden Körper benöthigte Quantität des Tetrazodiphenyls etc. richtet sich nach dem Gehalt des Gemisches an Schäffer'scher, fremder und Alphamonosulfosäure des Betanaphtols. Da jedoch das Gemenge nicht constant ist, die Mengenverhältnisse der Theile vielmehr je nach den eingehaltenen Arbeitsbedingungen wechseln, so kann man das erforderliche Quantum am besten durch einen kleinen Vorversuch ermitteln, ganz wie wir dies in unserem Patente Nr. 26231 für Diazobenzol etc. angegeben haben. Der Vorversuch ist z. B. beendet, wenn das Filtrat des ausgesalzenen Farbstoffes mit der Diazoazobenzolmonosulfosäure unser reines Croceïnscharlach ergiebt. Hierauf trägt man in das wässerige, hinreichend alkalisch gemachte Salzgemisch der Sulfosäuren die berechnete Menge der genannten Tetrazoverbindungen.

Vorher kann ein erheblicher Theil der Schäffer'schen Monosulfosäure allein bereits aus dem Gemenge nach Maassgabe unserer Patentbeschreibung P. R. Nr. 26673 (dritter Zusatz zum Patent Nr. 18027) abgetrennt sein. Dies ist vortheilhaft, weil nach diesem Verfahren der genannte fremde Körper nicht mit fortgeht und demgemäss im angemessenen Verhältniss zur Schäffer'schen Säure noch vorhanden ist, um mit der Tetrazoverbindung einen brauchbaren und leicht löslichen Farbstoff zu bilden.

Nimmt man von der Tetrazoverbindung zu wenig, so bleibt die Alphasäure noch etwas verunreinigt und auch der daraus fabricirte Farbstoff zeigt dann diese Verunreinigung.

Nimmt man zu viel, so geht die werthvollere Alphamonosulfosäure theilweise für die schöneren Croceïnfarben verloren. Natürlich kann man auch hier zunächst nur den genannten fremden Körper und dann die Schäffer'sche Säure nach einander abscheiden.

Der mit der Tetrazoverbindung gebildete neue Farbstoff fällt, je nach der Concentration der Brühe, in grösserer oder geringerer Menge sogleich aus. Der Rest wird durch Aussalzen gefällt und mechanisch getrennt.

In der Restlauge findet sich technisch rein unsere neue Alphamonosulfosäure des Betanaphtols. Ihre Nutzbarmachung zu den genannten Croceïnfarben ist in unserem Patent Nr. 18027 beschrieben und geschützt.

Patentansprüche: Verfahren zur Isolirung der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, dessen Homologen und Sulfosäuren auf das wässerig gelöste, hinreichend alkalisch gemachte Gemenge der Salze,

a) entweder derart, dass man von der Tetrazoverbindung diejenige Menge hinzusetzt, welche die verunreinigenden Körper einschliesslich der Schäffer'schen Monosulfosäure bindet, und den hieraus entstehenden Farbstoff aussalzt und trennt;

b) oder derart, dass man zunächst nur so viel von der Tetrazoverbindung zusetzt, um den verunreinigenden fremden Körper als Farbstoff zu fällen und zu trennen, demnächst aber so viel, um die Schäffer'sche Säure ebenfalls in Form eines Niederschlages abzuscheiden.

Nr. 32271. Cl. 22. Verfahren zur Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Dahl und Co. in Barmen.

Erstes Zusatzpatent zu Nr. 29084 vom 2. März 1884, vom 28. Mai 1884 ab.

Anstatt nach der im Haupt-Patent beschriebenen Methode das Natronsalz des durch Sulfurirung des β-Naphtylamins entstehenden, in Wasser schwer löslichen Gemenges der β-Naphtylaminmonosulfosäuren mit Spiritus zu extrahiren und dadurch die Säure I. von den Säuren II. und III. zu trennen, kann man in folgender Weise verfahren:

I.

Die Lösung des aus dem Gemenge der schwer löslichen Monosulfosäure des β-Naphtylamins dargestellten Kalksalzes wird so weit eingedampft, bis eine Probe beim Erkalten zu einem Brei erstarrt.

Man lässt hierauf erkalten und trennt nach zweitägigem Stehen die gelöst gebliebenen Theile durch Filtriren und Abpressen vom Rückstand.

Dieser Rückstand besteht aus einem Gemenge der Kalksalze aller drei β-Naphtylaminmonosulfosäuren, enthält aber als Hauptbestandtheil

die im Haupt-Patent beschriebene Säure I. und neben dieser den grössten Theil der im rohen Säuregemenge enthaltenen Brönner'schen Säure (Säure II. des Haupt-Patentes).

II.

Aus dem Filtrat scheiden sich nach mehrtägigem Stehen wieder Krystalle ab; diese bestehen hauptsächlich aus dem Kalksalz der β-Naphtylaminmonosulfosäure III. und enthalten neben diesen noch bedeutende Mengen der Säure I.

Durch weiteres Einengen der Mutterlauge und nochmaliges Krystallisiren und Abpressen gewinnt man den grössten Theil der noch in den Mutterlaugen enthaltenen, hauptsächlich aus dem Kalksalz der Säure III. bestehenden Theile.

III.

Die davon abgepresste, tiefbraun gefärbte Mutterlauge enthält neben nicht ausgeschiedenen β-Naptylaminmonosulfosäuren bedeutende Mengen von Verunreinigungen.

Zur Gewinnung der β-Naphtylaminmonosulfosäuren setzt man zu dieser Mutterlauge Salzsäure, filtrirt die abgeschiedene Säure ab, wäscht mit kaltem Wasser, bis dasselbe nicht mehr braun gefärbt abläuft, neutralisirt den Rückstand mit Kreide und reinigt durch Krystallisation. Das so gewonnene Kalksalz wird mit der Krystallisation II. vereinigt.

Durch diese Krystallisation gelingt es:

1. das rohe Salzgemenge in zwei Theile zu trennen, von welchen der eine grösstentheils aus den Kalksalzen der Säure I. und II. des Haupt-Patentes, der zweite der Hauptsache nach aus den der Säure III. besteht;
2. die Säuren von Verunreinigungen zu befreien, welche die Darstellung reiner Farbstoffe sehr erschweren.

Beispiel: Eine 200 kg Kalksalz des Gemenges der Monosulfosäuren des β-Naphtylamins enthaltende Lösung wird auf ca. 300 Liter eingedampft, erkalten gelassen, nach zweitägigem Stehen abfiltrirt und der Rückstand abgepresst. Das Filtrat bleibt wieder zwei Tage stehen, worauf man die währenddessen abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, und das Filtrat zu einem Brei eindampft, erkalten lässt und diesen nach ca. 24 Stunden abpresst.

Die nunmehr ablaufende, tiefbraun gefärbte Mutterlauge wird mit Salzsäure versetzt und von den ausgeschiedenen, schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren abfiltrirt. Diese werden mit kaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr braun gefärbt abläuft, und hierauf stark gepresst. Den Presskuchen vertheilt man in kochendem Wasser, neutralisirt mit Kreide, filtrirt ab, dampft ein, lässt zur Krystallisation stehen und vereinigt die erhaltenen Krystalle mit der zweiten Krystallisation.

Zur Darstellung der einheitlichen Säuren kann man die erhaltenen Kalksalze in ihre Natronsalze umsetzen und diese nach dem Haupt-Patent verarbeiten. In den meisten Fällen können indessen die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren getrennten Salze direct verwendet werden.

Die einheitlichen β-Naphtylaminmonosulfosäuren lassen sich nach dieser Trennungsmethode aus dem Gemenge der β-Naphtylaminmonosulfosäuren nicht abscheiden, aber die Methode ermöglicht eine theilweise Trennung, sowie eine Reinigung der Säuren und vereinfacht die Gewinnung einheitlicher Säuren nach dem Haupt-Patent.

Anstatt der Kalksalze können auch die Baryt- und Strontiansalze verwendet werden. Zur Verarbeitung eignen sich besonders Säurengemenge, welche nur geringe Mengen der Brönner'schen Naphtylaminmonosulfosäure (Säure II. des Haupt-Patentes) enthalten.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung der sogenannten β-Naphtylaminmonosulfosäure III. (Patent Nr. 29084) durch Umwandlung des durch Sulfurirung des β-Naphtylamins nach Patent 29084, Anspruch 1., erhaltenen, in Wasser schwer löslichen Säuregemisches in Calcium- (Baryum- oder Strontium-) Salze, Eindampfen der Lösung derselben, bis die Salze der sogen. β-Naphtylaminmonosulfosäuren I. und II. auskrystallisirt sind, und Einengen der Mutterlauge bis zur Krystallisation.

Nr. 32276. Neuerung an dem Verfahren zur Darstellung einer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure.

Dahl und Co. in Barmen.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 29084 vom 2. März 1884, vom 14. November 1884.

Die β-Naphtylaminmonosulfosäure III., welche aus den nach bisher bekannten Methoden dargestellten Gemengen der β-Naphtylaminmonosulfosäuren gewonnen wird (s. P. R. Nr. 29084), ist stets durch braune in heissem Alkohol lösliche Substanzen verunreinigt, welche den aus ihr zu erhaltenden Azofarbstoffen einen trüben Ton verleihen und darum entfernt werden müssen.

Die Entstehung der braunen Substanzen und die durch sie nothwendig werdende umständliche und verlustreiche Reinigung der Säure III. kann aber durch Benutzung der bisher unbekannten Eigenschaft des schwefelsauren β-Naphtylamins, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Sulfosäure zu verwandeln, vermieden werden. Hierzu ist es nur erforderlich, das schwefelsaure β-Naphtylamin in einer zur Erhaltung des flüssigen Zustandes hinreichenden Menge gewöhnlicher 66 grädiger Schwefelsäure aufzulösen und unter sehr häufigem Umrühren 2 bis 3 Tage lang bei 15 bis 20^0 stehen zu lassen.

Freies β-Naphtylamin sulfurirt sich, wenn es in Schwefelsäure von der angegebenen Temperatur eingerührt wird, selbst bei achttägigem Stehen nicht, die Anwendung des schwefelsauren Salzes ist also unerlässlich; selbstverständlich kann man aber die Darstellung des Salzes und die darauf folgende Sulfurirung in einer Operation ausführen.

Wir verfahren auf folgende Weise:

85 kg schwefelsauren β-Naphtylamins werden allmälig in 270 kg 66 grädiger Schwefelsäure eingetragen und bei einer Temperatur von 15 bis 20° in einem wohlverschlossenen eisernen Rührkessel so lange gerührt, bis eine herausgenommene Probe sich in ammoniakalischem Wasser klar löst.

Die Masse verdickt sich nach einiger Zeit, wird aber bei fortschreitender Sulfurirung wieder dünner und bildet schliesslich einen asbestartig glänzenden, zähen Brei; es ist durchaus nöthig, dass alle Theile durchgerührt werden, da sich andernfalls Klumpen bilden, welche sich der Sulfurirung entziehen. Nach 48- bis 70 stündigem Rühren ist der Process beendigt.

Das erhaltene Sulfosäurengemenge enthält ca. 55 Proc. unserer Säure III. und nur Spuren Brönner'scher Säure. Das durch Extraction mit Alkohol gewonnene Natronsalz der Säure III. (s. P. R. Nr. 29 084) ist von ausgezeichneter Reinheit und direct zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbar.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines zur directen Abscheidung reiner β-Naphtylaminmonosulfosäure III. geeigneten Gemisches von β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch allmälige Umlagerung von schwefelsaurem β-Naphtylamin in der zur Erhaltung des flüssigen Zustandes hinreichenden Menge 66 grädiger Schwefelsäure bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur.

Nr. 32964. Cl. 22. Verfahren zur Zerlegung der Armstrong'schen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere Naphtolmonosulfosäuren.

Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel in Lindenau-Leipzig.

Vom 19. April 1884.

100 kg β-Naphtol werden nach Armstrong (Berichte der deutschen chem. Ges. 15, 201) mit 69 kg Schwefelsäuremonohydrat bei 100° so lange erwärmt, bis die ganze Masse, die erst flüssig wird, vollständig wieder erstarrt ist und sich bis auf eine geringe Trübung in Wasser löst, dann mit Wasser gekocht und 38 kg Ammoniaksoda zugesetzt, vom unangegriffenen Naphtol abfiltrirt und mit Kochsalz gesättigt; schon in der Wärme, vollständig in der Kälte, scheidet sich das Natronsalz einer Naphtolsulfosäure ab, welche mit Diazokohlenwasserstoffen

gelbere, mit Diazosulfosäuren röthere Farben liefert als die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure; in Lösung bleibt ein Natronsalz, welches ähnliche Farben liefert wie die Schäffer'sche Säure, jedoch durchweg etwas gelbere.

Die Farbstoffe aus der Bayer'schen Säure sind durchweg gelber als die aus den beiden Armstrong'schen Säuren. Der Niederschlag wird noch mit Salzwasser nachgewaschen, um das lösliche Salz vollständig zu entfernen.

Man kann auch die Säure vollständig neutralisiren bezw. die Ueberführung ins Natronsalz durch Aetznatron, Glaubersalz oder Kochsalz bewirken. Endlich geben auch die Kalksalze der Armstrong'schen Säure, in gleicher Weise mit Kochsalz behandelt, gleich gute Resultate.

Die so erhaltenen Natron- bezw. Kalksalze lassen sich direct auf Azofarben weiter verarbeiten; dazu löst man in Wasser, neutralisirt, falls es noch nöthig, vollständig und setzt so viel Ammoniak zu, dass die Flüssigkeit bis zu Ende alkalisch bleibt.

Durch einen Vorversuch bestimmt man die nöthige Menge der zuzusetzenden Diazoverbindung. Die Diazoverbindungen selbst werden in bekannter Weise unter Abkühlung hergestellt.

Man erhält aus dem in Salzwasser unlöslichen Theile durch Combiniren mit:

Diazobenzol	gelbes Orange,
Ortho- und Paradiazotoluol . . .	Orange,
Diazoxylol	rothes Orange,
Diazocumol	gelbes Ponceau,
β-Diazonaphtalin	sehr feuriges Ponceau,
β-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	gelbes Ponceau,
α-Diazonaphtalin	gelbes Bordeaux,
α-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	sehr blaues Ponceau,
Diazobenzolsulfosäure	blaues Ponceau,

aus dem in Salzwasser löslichen Theile mit:

Diazobenzol	Orange,
Ortho- und Paradiazotoluol . . .	rothes Orange,
Diazoxylol	sehr rothes Orange,
Diazocumol	Ponceau,
β-Diazonaphtalin	Ponceau,
β-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	rothes Orange,
α-Diazonaphtalin	blaues Bordeaux,
Diazoazobenzolsulfosäure . . .	Ponceau,
α-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	blaues Ponceau.

Patentanspruch: Die Zerlegung der Armstrong'schen Betanaphtolsulfosäure in zwei verschiedene Naphtolsulfosäuren durch

Behandeln ihrer basischen oder sauren Natron- oder Kalksalze mit Kochsalz.

Nr. 33857. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung der Bayer'schen Alphamonosulfosäure des Betanaphtols.

A. Leonhardt und Co. und Dr. Rudolf Schulz in Mühlheim am Main.

Vom 4. Juli 1884 ab.

Im Patente Nr. 18027 bezw. im ersten Zusatzpatente hierzu ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung einer neuen Betanaphtolmonosulfosäure, welche unter anderen unterschiedlichen Eigenschaften gegenüber der Schäffer'schen Betanaphtolmonosulfosäure in hervorragender Weise für die Bildung werthvoller Farbstoffe geeignet ist; ihre Darstellung besteht in der möglichst abgekürzten Einwirkung von 66er (Monohydrat) bezw. schwach rauchender Schwefelsäure auf Betanaphtol bei Vermeidung höherer Temperaturen als 50 bis 60^0 C. Unser Verfahren führt zu einer mit gleich guten Eigenschaften für obige Farbbildungen ausgestatteten Sulfosäure des Betanaphtols. Die Betanaphtolschwefelsäure, eine ätherartige Verbindung des Betanaphtols mit Schwefelsäure, wird bekanntlich erhalten durch Zusammenreiben von 1 Thl. fein gepulvertem Betanaphtol mit $1^1/_2$ bis 2 Thln. gewöhnlicher concentrirter englischer Schwefelsäure nach kurzer Einwirkung ohne Mithülfe von künstlicher Erwärmung (R. Nietzki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, **1**, 305). Farbstoffbildende Eigenschaften in Combination mit Diazoverbindungen etc. kommen diesem Körper nicht zu.

Wir haben jedoch gefunden, dass diese Naphtylschwefelsäure in Berührung mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von bis 20^0 C. im Verlaufe längerer tagelanger Zeitdauer successive in eine Betanaphtolsulfosäure übergeht, welche sehr wohl in Combination mit Diazoverbindungen schöne Farbstoffe liefert. Man muss wohl diesen allmäligen Uebergang einer Aethersäure in eine Sulfosäure als eine moleculare Umlagerung bezeichnen, die eben wie alle derartigen Processe eine längere Zeitdauer beansprucht; für den guten Verlauf des Processes ist es als vortheilhaft zu bezeichnen, dass die Temperatur obige Grenze nicht wesentlich überschreitet, widrigenfalls die Tendenz eines Ueberganges unserer Sulfosäure in die von L. Schäffer beschriebene befördert wird, wie sich denn deren Bildung bisher auch bei niedrigster Temperaturhaltung nicht vollständig vermeiden liess.

Unser Verfahren zur Herstellung dieser Sulfosäure des Betanaphtols besteht in Folgendem:

Zum Ausgangskörper verwenden wir nicht die Naphtylschwefelsäure als solche bezw. in Form ihrer Salze, wir gehen vielmehr vom

Betanaphtol aus, welches in gut getrocknetem und sehr fein gepulvertem Zustande zur Verwendung kommt. Als gute Arbeitsverhältnisse und Bedingungen für eine günstige Ausbeute führen wir ein Beispiel in Folgendem an:

10 kg getrocknetes und möglichst fein getrocknetes Betanaphtol werden langsam und unter beständigem Umrühren in ca. 20 kg kalt gehaltene gewöhnliche concentrirte englische Schwefelsäure eingerührt. Es löst sich anfangs alles Naphtol auf, bald jedoch erstarrt die ganze Mischung unter gelinder Erwärmung zu einer dicken Masse. Diese eintretende Erwärmung muss sorgsam verhütet werden, längere Zeit andauernde höhere Temperatur der Mischung begünstigt die Entstehung der Schäffer'schen Sulfosäure, wogegen vorübergehende geringe Steigerung der Temperatur über 20° auf kurze Zeit dem guten Verlauf der Reaction keinen Abbruch thut.

Die dicke Masse, welche in diesem Anfangsstadium neben Naphtylschwefelsäure nur Spuren von Sulfosäure enthält, wird nun unter öfterem Umrühren in geschlossenen Gefässen stehen gelassen und durch tägliche Probenahme der Verlauf der Umwandlung controlirt. Die Proben werden mit circa dem gleichen Volumen Wasser gelöst und längere Zeit gekocht, wodurch, so lange Naphtylschwefelsäure noch vorhanden ist, eine Abscheidung von Naphtol erfolgt. Die Umwandlung in die Sulfosäure ist vollendet, sobald eine Abscheidung von Naphtol bei dem obigen Probiren nicht mehr stattfindet, und kann man die hierzu nöthige Zeit durchschnittlich auf circa sieben Tage bemessen; währenddessen ist die Mischung ganz dünnflüssig geworden.

Zur Trennung dieser so gebildeten Sulfosäure des Betanaphtols von der in geringem Maasse mitentstandenen Schäffer'schen Sulfosäure werden dieselben in ihre Bleisalze übergeführt und die durch Eindampfen bezw. Erkalten erhaltenen krystallisirbaren Salze der Schäffer'schen Sulfosäure durch Filtration von unserer im Filtrat bleibenden Sulfosäure getrennt. (Ann. d. Chem. u. Phys. **152**, 279.) Letztere wird nunmehr nach bekannter Methode in ihr Natriumsalz übergeführt.

Die auf solche Weise erhaltene Säure dient in Combination mit Diazokörpern nach den bekannten Verfahren zur Erzeugung schöner orange, scharlach- und ponceaurother Farbstoffe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des Betanaphtols durch tagelang andauernde Einwirkung von concentrirter englischer Schwefelsäure auf Naphtylschwefelsäure bezw. Naphtol bei niedriger, 20° C. nicht wesentlich übersteigender Temperatur. Dieses Verfahren kann, weil es im wesentlichen auf dem des Patentes Nr. 18 027 beruht, nur unter Zustimmung des Inhabers dieses Patentes benutzt werden.

Nr. 33916. Verfahren zur Trennung eines Gemisches von β-Naphtoldisulfosäuren.

Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel in Lindenau-Leipzig.

Vom 19. April 1884 ab.

100 kg β-Naphtol werden schnell in 400 kg concentrirte Schwefelsäure, welche 125° C. heiss ist, eingetragen, die Temperatur wird 5 bis 6 Stunden auf 125 bis 150° C. gehalten, dann wird die Masse in heissem Wasser gelöst und mit Soda neutralisirt, hierauf sättigt man die erhaltene Lösung mit Kochsalz und lässt erkalten; es krystallisirt dasjenige Salz heraus, welches beim Combiniren mit Diazoverbindungen hauptsächlich die blau nuancirten Farbstoffe liefert, während ein Salz in Lösung bleibt, welches gelbere Farbentöne giebt. Man wäscht noch mit concentrirtem Salzwasser nach, bis die Lösung fast farblos abläuft, und verarbeitet nun die erhaltenen Producte direct auf Azofarben. Anstatt mit Soda kann man natürlich die Sulfosäuren auch mit Aetznatron neutralisiren; gleich gute Resultate wie mit den Natronsalzen erhält man auch beim Arbeiten mit den Kalksalzen; die Trennung mittelst Kochsalzes lässt sich sowohl bei den sauren als auch bei den neutralen Salzen anwenden.

Um die Farbstoffe darzustellen, ermittelt man durch einen Vorversuch die Menge der in jedem Theil vorhandenen Naphtolsulfosäure und combinirt dann in allgemein bekannter Weise in bis zuletzt alkalischer Lösung unter Abkühlung mit Diazoverbindungen. Die Farbstoffe fallen meist sofort in Lackform aus.

Man erhält aus dem in Salzwasser löslichen Theil der β-Naphtoldisulfosäure durch Paaren mit:

Diazobenzol	Orange,
Orthodiazotoluol, Paradiazotoluol .	rothes Orange,
Diazoxylol	gelbes Ponceau,
Diazocumol	Ponceau,
α-Diazonaphtalin	gelbes Bordeaux,
β-Diazonaphtalin	Ponceau,
α-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	Kirschroth,
β-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	Ponceau, gelbstichig,
Diazoazobenzolsulfosäure	blaues Ponceau.

Aus dem in Salzwasser unlöslichen Theil der β-Naphtoldisulfosäuren erhält man mit:

Diazobenzol	rothes Orange,
Orthodiazotoluol, Paradiazotoluol .	gelbes Ponceau,
Diazoxylol	Ponceau,
Diazocumol	rothes Ponceau,

α-Diazonaphtalin	blaues Bordeaux,
β-Diazonaphtalin	blaues Ponceau,
α-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	Kirschroth,
β-Diazonaphtalinsulfosäure . . .	blaues Ponceau,
Diazoazobenzolsulfosäure	sehr blaues Ponceau.

Patentanspruch: Trennung der Naphtoldisulfosäuren, welche durch Eintragen von β-Naphtol in über den Schmelzpunkt des β-Naphtols erhitzte Schwefelsäure und mehrstündiges Erhitzen auf 125 bis 150° erhalten werden, in zwei verschiedene Componenten, indem die sauren oder neutralen Natrium- oder Calciumsalze mit concentrirter Kochsalzlösung behandelt werden.

E. P. 1884, Nr. 7097. Fr. P. Nr. 161840. A. P. Nr. 351056 (Krüger A. to Beyer und Kegel).

Nr. 35019. Verfahren zur Darstellung einer β-Naphtylamindisulfosäure und der entsprechenden β-Naphtoldisulfosäure.

Frankfurter Anilinfarbenfabrik Gans und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 15. Januar 1884 ab.

Aus dem β-Naphtylamin und noch leichter aus β-Naphtylaminmonosulfosäure lässt sich eine Disulfosäure erhalten, welche in eine einheitliche Naphtoldisulfosäure von werthvollen Eigenschaften übergeführt werden kann. Diese nennen wir β-Naphtol-γ-disulfosäure.

Darstellung der β-Naphtylamindisulfosäure.

10 kg Naphtylaminsulfat werden in 30 kg rauchende Schwefelsäure von 20 bis 30 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die Masse wird so lange auf 110 bis 140° erhitzt, bis eine Probe sich klar in kaltem Wasser löst. Es wird alsdann das Sulfirungsgemisch in 200 Liter Wasser eingetragen und mit kohlensaurem Baryt oder Kalk neutralisirt. Man erhält so Salze einer β-Naphtylamindisulfosäure, welche in Wasser leicht löslich sind. Die freie Säure ist in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich. Man kann sie statt aus dem Naphtylamin ebenso leicht aus der β-Naphtylaminmonosulfosäure darstellen.

Es werden zu diesem Zwecke 10 kg der in Wasser schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure mit 30 kg Schwefelsäure von 66° B. bei 110°, oder mit rauchender Schwefelsäure (10 Proc. SO_3) auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis bei starker Verdünnung einer Probe mit Wasser keine Ausscheidung mehr stattfindet.

Die Mengen- und Stärkeverhältnisse der Schwefelsäure können bei entsprechender Veränderung der Einwirkungsdauer und Temperatur

variirt, ferner statt der Schwefelsäure alle anderen zur Zeit bekannten Sulfirungsmittel angewendet werden. Wesentlich ist nur, dass die Sulfirung stets so weit getrieben wird, dass ein in Wasser leicht lösliches Reactionsproduct entsteht.

Darstellung der β-Naphtol-γ-disulfosäure.

Dieselbe geschieht durch Darstellung der Diazoverbindung der β-Naphtylamindisulfosäure und Umsetzen derselben in wässeriger Lösung, beides nach bekannten Reactionen. Wir verfahren folgendermaassen:

22 kg des Baryumsalzes der β-Naphtylamindisulfosäure werden in 110 kg Wasser gelöst, 5 kg Schwefelsäure zugesetzt und nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts die gekühlte Lösung langsam mit 3,5 kg salpetrigsaurem Natron versetzt. Die hierdurch entstandene Diazoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz in Form eines hellgelben krystallinischen Niederschlages aus. Derselbe wird langsam in siedendes Wasser von 2 bis 3 Proc. Schwefelsäuregehalt eingetragen. Die Lösung enthält nach beendeter Stickstoffentwickelung die freie β-Naphtol-γ-disulfosäure, welche entweder als Kalisalz abgeschieden oder unmittelbar in Lösung zur Farbstoffbildung verwendet wird.

Diese Umsetzung der Naphtylamindisulfosäure kann auch durch Einleiten salpetriger Säure in ihre siedende Lösung oder durch Kochen der angesäuerten Lösung mit salpetrigsaurem Natron bewirkt werden.

Patentanspruch:

1. Darstellung der leicht löslichen β-Naphtylamindisulfosäure durch Sulfiren von β-Naphtylamin oder β-Naphtylaminmonosulfosäure.
2. Darstellung der β-Naphtol-γ-disulfosäure durch Erhitzen der diazotirten β-Naphtylamindisulfosäure mit Wasser.

Nr. 36491. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der den Hauptbestandtheil des G-Salzes des Patentes Nr. 3229 bildenden β-Naphtoldisulfosäure.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 1. März 1884 ab.

Das nach dem Spiritustrennungsverfahren dargestellte „G-Salz“ enthält stets mehr oder weniger bedeutende Mengen von Sulfosäuren, welche mit Diazoxylol, Diazonaphtalin etc. in verdünnter Lösung Farbstoffe geben. Wird es von diesen Beimengungen befreit, so erhält man eine Disulfosäure, die mit den genannten Diazoverbindungen in verdünnter Lösung nicht sofort reagirt und die als „reine G-Säure“ oder „γ-Säure“ bezeichnet wird. Um diese Säure in überwiegender

Menge beim Vorarbeiten des β-Naphtols zu erhalten und zu isoliren, verfahren wir wie folgt:

Beispiel I. Es wird zuerst das Naphtol in Naphtylschwefelsäure übergeführt und dieselbe dann gelinde weiter sulfirt: 1 Thl. fein gepulvertes Naphtol wird in 5 Thln. auf 0° abgekühlte Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und die Temperatur alsdann im Verlauf von ca. 36 Stunden auf 60° gesteigert, wobei der Hauptsache nach β-Naphtol-γ-disulfosäure, die sich in der Schmelze ausscheidet, entsteht; als Nebenproduct tritt fast ausschliesslich die Schäffer'sche Naphtolmonosulfosäure auf.

Beispiel II. 1 Thl. β-Naphtol wird in 4 Thle. 66 grädige Schwefelsäure eingerührt, wobei die Temperatur auf 50 bis 60° C. steigt. Die Schmelze wird etwa 48 Stunden auf 60° gehalten oder 8 bis 10 Tage bei 20° C. sich selbst überlassen.

Wie aus diesen Beispielen hervorgeht, ist das Charakteristische unseres Sulfirungsverfahrens die lange Dauer des Processes bei mittleren Temperaturen.

Die Trennung der bei der Sulfirung des β-Naphtols entstandenen Sulfosäuren kann durch Auseinanderkrystallisiren ihrer Salze bewerkstelligt werden.

Namentlich eignen sich dazu die Baryt-, Natron- und Kalisalze, da die Baryt- und Natronsalze der verunreinigenden Säuren schwerer und die entsprechenden Salze der γ-Säure leichter löslich sind, während es sich beim Kalisalz umgekehrt verhält.

In vielen Fällen, namentlich bei darauf folgender Verwendung der γ-Säure zur Darstellung von Azofarbstoffen, ist es jedoch zweckmässig, die Trennung durch fractionirte Fällung mit Diazoverbindungen zu vollziehen. Zu diesem Zweck wird in der alkalisch gehaltenen Lösung der aus der Rohsulfirung in bekannter Weise erhaltenen Natronsalze die Menge der die γ-Disulfosäure begleitenden Naphtolsulfosäuren mit einer Lösung von salzsaurem Diazo-α-Naphtalin von bekanntem Gehalt titrirt, was, wie Eingangs erwähnt, durch den Umstand ermöglicht wird, dass die γ-Disulfosäure im Gegensatz zu den anderen begleitenden Säuren mit genannter Diazoverbindung nicht sofort Farbstoff bildet. Entsprechend dem Ergebniss der Titrirung werden nunmehr die begleitenden Naphtolsulfosäuren durch die äquivalente Menge irgend einer Diazoverbindung, wozu sich die Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe: Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol etc. besonders gut eignen, ausgefällt.

Die Farbstoffe werden event. nach Ausfällung mit Kochsalz abfiltrirt. Das Filtrat enthält das reine Natriumsalz der γ-Disulfosäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der β-Naphtol-γ-disulfosäure durch Sulfiren von β-Naphtol unter den oben bezeichneten Arbeitsbedingungen.

Nr. 38281. Verfahren zur Darstellung von Naphtalintrisulfosäure und zur Umwandlung derselben in Naphtoldisulfosäure.

Dr. Oscar Gürke und Dr. Chr. Rudolph in Höchst a. M.

Vom 2. September 1895.

I. Darstellung der Naphtalinsulfosäure und deren Salze.

Die Sulfurirung des Naphtalins zu Naphtalintrisulfosäure mit Hülfe von Schwefelsäureanhydrid, welches zweckmässig in Schwefelsäure gelöst ist, kann bei verschiedenen Temperaturen, innerhalb 80 bis 180°, ausgeführt werden.

Beispiele: a) Man trägt 1 Thl. Naphtalin nach und nach in 8 Thle. rauchende Schwefelsäure, 24 Proc. SO_3 enthaltend, ein und erhitzt diese Mischung noch einige Stunden auf 180°.

b) In 6 Thle. rauchende Schwefelsäure, 40 Proc. SO_3 enthaltend, trägt man 1 Thl. Naphtalin mit der Vorsicht ein, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 80° steigt, und erhitzt dann so lange auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden ist.

Die Sulfurirungsmasse wird in der Weise verarbeitet, dass man sie nach dem Verdünnen mit Wasser mit gelöschtem Kalk neutralisirt, vom gebildeten Gyps filtrirt und aus dem Filtrat mit der berechneten Menge Soda in der bekannten Art das Natronsalz der bislang unbekannten Naphtalintrisulfosäure herstellt.

Will man an Stelle des Naphtalins dessen Mono- oder Disulfosäuren bezw. deren Salze verwenden, so gebraucht man dem entsprechend weniger Schwefelsäureanhydrid; im übrigen ist das Verfahren dasselbe, wie es oben beschrieben wurde.

Ferner kann man als Ersatz des Schwefelsäureanhydrids beim Sulfuriren Schwefelsäuremonochlorhydrin, Schwefelsäure und pyroschwefelsaure Alkalien, Schwefelsäure und Metaphosphorsäure etc. gebrauchen.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Natronsalz der Trisulfosäure kann entweder ohne Weiteres für die fernere Verarbeitung dienen, oder man reinigt es zuvor durch fractionirte Krystallisation aus Wasser oder durch Ausziehen mit Alkohol von 80° Tralles. In reinem Zustande ist das naphtalintrisulfosaure Natron farblos und in Wasser leicht löslich. Andere Salze der Trisulfosäure, z. B. das Kalium-, Calcium-, Strontium-, Baryum- und Magnesiumsalz, sind ebenfalls leicht löslich in Wasser; ist zu ihrer Darstellung die rohe Sulfurirungsmasse verwendet worden, so gelingt ihre Reinigung in derselben Weise, wie es bei der Bereitung des reinen naphtalintrisulfosauren Natrons beschrieben wurde.

II. Darstellung von Naphtoldisulfosäure und deren Salze.

Bei der Ueberführung der Naphtalintrisulfosäure in Naphtoldisulfosäure mit Hülfe von Alkalien in der Hitze können sowohl die Mengenverhältnisse der zur Verwendung kommenden Substanzen als auch die Versuchstemperaturen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Wir halten uns demnach nicht an die folgenden Angaben gebunden, sondern betrachten dieselben nur als ein Beispiel, welches unsere Methode im Grossen und Ganzen charakterisiren soll.

Beispiel: 1 Thl. naphtalintrisulfosaures Natron wird mit der Hälfte seines Gewichtes an Aetznatron und ebenso viel Wasser im Oelbade mehrere Stunden auf 170 bis 180^0 erhitzt; es ist vortheilhaft, in geschlossenen Gefässen zu arbeiten, um ein Entweichen des Wassers und dadurch ein Trockenwerden der Masse zu verhindern. Die fertige Schmelze enthält ein Gemisch von Naphtoldisulfosäuren, welches zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden kann.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Darstellung von Naphtalintrisulfosäure durch Erhitzen von Naphtalin, dessen Mono- oder Disulfosäuren (bezw. deren Salzen) mit rauchender Schwefelsäure, mit Schwefelsäuremonochlorhydrin, mit Schwefelsäure und pyroschwefelsauren Alkalien, mit Schwefelsäure und Metaphosphorsäure auf 80 bis 180^0.
2. Verfahren zur Darstellung von Naphtoldisulfosäure aus der nach 1. dargestellten Naphtalintrisulfosäure bezw. deren Salzen durch Erhitzen mit Alkalien auf 170 bis 200^0.

Nr. 38424. Verfahren zur Darstellung von substituirten Naphtylaminsulfosäuren und substituirten Naphtylaminen.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 30. März 1886.

Bekanntlich lassen sich aus den Naphtolen durch Einwirkung von Ammoniak die entsprechenden Naphtylamine herstellen (s. P. R. Nr. 14612 der Badischen Anilin- und Sodafabrik). In gleicher Weise werden Naphtylaminsulfosäuren erhalten (s. P. R. Nr. 22547 der Farbenfabrik vorm. Brönner). Bei Einwirkung substituirter Ammoniake auf Naphtole entstehen substituirte Naphtylamine (s. P. R. Nr. 14612 der Badischen Anilin- und Sodafabrik).

Lässt man dagegen auf eine Naphtolsulfosäure ein substituirtes Ammoniak einwirken, so verläuft die Reaction in der Weise, dass sich unter Wasserabspaltung zuerst die Sulfosäure eines substituirten Naphtylamins bildet, welche nach und nach unter Abspaltung der Sulfogruppe in das substituirte Naphtylamin übergeht.

Beispiel I. Geht man von der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure aus und lässt darauf eine Mischung von Anilin und salzsaurem Anilin einwirken, so entsteht zunächst Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure, die aber bei fortdauerndem Erhitzen in Phenyl-β-naphtylamin übergeht.

Bei der Ausführung des Versuches ist es nicht nothwendig, in geschlossenen Gefässen und unter Druck zu arbeiten, sondern man lässt die Reaction in Kesseln sich vollziehen, welche mit abwärts gerichteten Kühlern versehen sind.

Erhitzt man 30 kg β-naphtolmonosulfosaures Natron mit 60 kg Anilin und 30 kg salzsaurem Anilin auf ca. 190 bis 200° während $1^1/_2$ bis 2 Stunden, so entsteht der Hauptsache nach (ca. 70 Proc.) phenylnaphtylaminsulfosaures Natron, während von dem Phenyl-β-naphtylamin nur ca. 8 Proc. gebildet werden. Erhitzt man länger, z. B. vier Stunden, so erhält man von der Sulfosäure und der secundären Base etwa gleiche Theile. Bei sechsstündigem Erhitzen werden ca. 70 Proc. der Base gebildet.

Um die Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure aus der, wie oben angegeben, bereiteten Schmelze zu gewinnen, wird die letztere mit Natronlauge versetzt und zunächst das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Dabei bleibt das phenyl-β-naphtylaminsulfosaure Natron als ein krystallinischer, in Wasser löslicher Rückstand.

Durch Auflösen dieses Natronsalzes in einer reichlichen Menge Wasser und Zusatz einer Säure wird die freie Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure in grauen krystallinischen Flocken ausgefällt. Sie ist dadurch charakterisirt, dass ihre Salze in Wasser, namentlich bei Gegenwart von organischen Salzen, schwer löslich sind.

Als Beispiel II führen wir an die Darstellung von p-Tolyl-β-naphtylaminsulfosäure und p-Tolyl-β-naphtylamin. 5 kg β-naphtolmonosulfosaures Natron werden mit 10 kg p-Toluidin und 5 kg salzsaurem p-Toluidin so lange auf 200° C. erhitzt, bis die anfänglich gebildete p-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäure in das p-Tolyl-β-naphtylamin übergegangen ist, was nach ca. sechs Stunden der Fall ist. Sodann wird Wasser und Natronlauge zugesetzt und das unangegriffene p-Toluidin abgetrieben. Als Rückstand bleibt das p-Tolyl-β-naphtylamin, welches abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird.

Beispiel III. Wird in Beispiel I das Salz der β-Naphtolmonosulfosäure durch die gleiche Menge α-naphtolmonosulfosaures Natron ersetzt, so erhält man Phenyl-α-naphtylaminsulfosäure. Die Reaction verläuft jedoch nicht so glatt, wie bei der Darstellung der Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure, weil die Phenyl-α-naphtylaminsulfosäure sich leicht unter Abspaltung der Sulfogruppe in Phenyl-α-naphtylamin verwandelt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren

substituirter Naphtylamine und Umwandlung derselben in substituirte Naphtylamine durch Erhitzen von Naphtolsulfosäuren mit Anilin und salzsaurem Anilin bezw. Toluidin und salzsaurem Toluidin oder Xylidin und salzsaurem Xylidin oder Naphtylamin und salzsaurem Naphtylamin.

Nr. 39925. Verfahren zur Darstellung einer neuen Betanaphtylaminsulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 15. April 1886.

Durch die D. R.-P. Nr. 20760, 22547 und 29084 sind drei in Wasser schwer lösliche Monosulfosäuren des β-Naphtylamins bekannt geworden, welche sich durch ihre Salze und Farbstoffe wesentlich von einander unterscheiden.

Während die durch Patent Nr. 20760 der Badischen Anilin- und Sodafabrik erhaltene Sulfosäure, welche wir in Folge ihrer Beziehungen zur β-Naphtol-α-monosulfosäure des Patentes Nr. 18027 (sie entsteht durch Erhitzen der letzteren mit Ammoniak) als β-Naphtylamin-α-monosulfosäure bezeichnen wollen, ein in Alkohol schwer lösliches Natronsalz bildet, sind die Alkalisalze der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure des Patentes Nr. 22547 von Brönner (gebildet durch Einwirkung von Ammoniak auf Schäffer's β-Naphtol-β-monosulfosäure) und die β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure der Patente Nr. 29084 und 32271 von Dahl und Co., beide in Alkohol leicht löslich; sie unterscheiden sich aber neben der verschiedenen Löslichkeit ihrer Alkalisalze in heissem oder kaltem Spiritus wesentlich durch die Verschiedenheit ihrer Barytsalze.

Die Brönner'sche β-Monosulfosäure bildet ein in Wasser schwer lösliches, in prachtvollen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Barytsalz und ihre Alkalisalze sind in heissem Alkohol fünfmal leichter als in kaltem löslich, während die Dahl'sche γ-Monosulfosäure ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz besitzt, das nur aus den concentrirten Lösungen in kleinen, warzenförmigen, undeutlichen Krystallen erhalten werden konnte, und ihre Alkalisalze sich in kaltem und heissem Alkohol gleich leicht löslich erwiesen.

Ausser dieser Verschiedenheit der drei schwer löslichen Monosulfosäuren des β-Naphtylamins zeigen die aus denselben gebildeten, zumal die von Benzidin und Tolidin derivirenden Azofarbstoffe, auffallende Unterschiede.

Durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylchlorid auf β-Naphtylamin-α-monosulfosäure entstehen grüngelbe, in Wasser leicht lösliche, aber wegen ihrer ausserordentlichen Lichtempfindlichkeit technisch werthlose Farbstoffe. Aus Tetrazodiphenylchlorid und β-Naphtylamin-β- oder γ-monosulfosäuren dagegen bilden sich rothe,

in kochendem Wasser schwer lösliche und deshalb zu Färbereizwecken unbrauchbare Producte, während aus Tetrazoditolylchlorid und β-Monosulfosäure ein schönes, in Wasser leicht lösliches Roth von 2 B. Nüance, mit γ-Monosulfosäure dagegen ein wenig werthvolles Orange resultirt.

Es ist uns nun gelungen, durch Einwirkung von viel Schwefelsäure auf β-Naphtylamin bei hoher, 170° C. übersteigender Temperatur eine in Wasser schwer lösliche Sulfosäure zu bilden, die, wie die Analyse lehrt, eine Monosulfosäure darstellt, sich aber von den bis jetzt bekannten schwer löslichen und oben erwähnten Sulfosäuren wesentlich sowohl durch ihre Salze, wie ihre Farbstoffe unterscheidet.

Diese neue Sulfosäure ist in kaltem Wasser schwer (1 : 620), in heissem dagegen leichter löslich, leichter als die β-Monosulfosäure (1 : 300), und krystallisirt aus den erkalteten Lösungen in schönen, zarten, langen Nadeln von geringem Glanz. Ihre Alkalisalze lösen sich in heissem 90 proc. Sprit leicht auf, unterscheiden sich also dadurch sehr wesentlich von der α-Monosulfosäure und werden daraus wie aus Wasser in kleinen glänzenden Blättchen mit röthlich blauer Fluorescenz erhalten. Ihr Barytsalz, welches in kochendem Wasser leicht löslich ist, krystallisirt in prachtvollen glänzenden Blättchen, im Gegensatz zur β-Monosulfosäure, welche in schönen, gut ausgebildeten grossen Krystallnadeln krystallisirende Barytsalze zu bilden vermag.

Mit Tetrazodiphenylchlorid bildet sie im Gegensatz zur β- und γ-Monosulfosäure einen in Wasser leicht löslichen rothen Farbstoff von 1 B. Nüance, mit Tetrazoditolylchlorid aber ein prachtvolles rothes Product, das bedeutend blauer als der entsprechende Körper der β-Monosulfosäure ist. Zur Darstellung und Reinigung dieser Sulfosäure verfahren wir nun am besten in folgender Weise:

50 kg β-Naphtylamin werden in 300 kg auf 170° C. erhitzter Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und bei der dadurch auf 180 bis 190° C. gestiegenen Temperatur so lange gehalten, bis eine Probe derselben mit Tetrazoditolylchlorid jenes oben erwähnte blaurothe Product liefert (die Temperatur ist so zu reguliren, dass Schwefligsäure-Entwickelung vermieden wird). Darauf giesst man die heisse Lösung sofort auf Eis und lässt die sich nun abscheidende Sulfosäure einige Zeit stehen, filtrirt ab und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Es geht dadurch ein grosser Theil der neuen Sulfosäure in Lösung, während die mitentstandene β-Monosulfosäure unlöslich zurückbleibt.

Durch Darstellung der in kaltem Wasser schwer löslichen Baryt- oder Natronsalze und mehrmaliges Umkrystallisiren derselben lässt sich unsere Sulfosäure, die wir δ-Monosulfosäure nennen wollen, rein erhalten.

Es hat sich vortheilhaft erwiesen, an Stelle der 66er Säure eine noch schwächere Säure, z. B. 65er, zu verwenden, doch halten wir uns weder an die Menge oder Stärke der Säure, noch an Temperaturen gebunden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure durch Einwirkung von ca. 3 bis 6 Thln. Schwefelsäure auf β-Naphtylamin bei 150° C. übersteigender Temperatur.

Nr. 40893. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 7. December 1886.

Nach Senhofer (Ber. 8, 1486) entsteht beim Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf 260° C. in geringen Ausbeuten eine Naphtalintetrasulfosäure, welche, mit einem Ueberschuss von Aetzkali erhitzt, ein neues Phenol des Naphtalins (vermuthlich Tetroxynaphtalin) liefert.

I.

Wir haben nun gefunden, dass die Darstellung der Naphtalintetrasulfosäure sehr glatt und gut von statten geht, wenn man Naphtalin mit starker rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf 150° C. übersteigende Temperatur erhitzt.

Als bestes Verfahren zur Darstellung empfiehlt sich folgendes:

100 kg reines Naphtalin werden langsam in 500 kg rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und darauf im Oelbade auf 160° C. erhitzt.

Nach neun Stunden ist die Sulfirung vollendet und die Sulfirungsmasse von derben Krystallen der gebildeten Tetrasulfosäure durchsetzt. Man giesst die Schmelze in Wasser, neutralisirt mit Kalk, führt das so gebildete Kalksalz durch Kochen mit Soda in das Natronsalz über und dampft zur Trockne.

Man erhält dann das Natronsalz der Naphtalintetrasulfosäure, welches, wie alle Salze dieser Säure, in Wasser ausserordentlich löslich ist.

An Stelle der rauchenden Säure lässt sich mit demselben Erfolg Monochlorhydrin verwenden.

II.

Erhitzt man nun die Salze der Naphtalintetrasulfosäure mit freien Alkalien bis 200° C., so bildet sich zuerst eine Naphtoltrisulfosäure, welche mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen gelbrothe bis blauviolette, in Wasser ausserordentlich leicht lösliche, auf Wolle langsam ziehende, daher leicht gleichmässig färbende Farbstoffe liefert.

Am besten verfährt man in folgender Weise:

100 kg naphtalintetrasulfosaures Natron werden in möglichst wenig Wasser gelöst, ca. 60 kg Aetznatron zugefügt und dann in einem mit

Rührwerk versehenen Druckkessel circa sechs Stunden auf 180⁰ C. erhitzt. Man giesst dann die Schmelze in Wasser, säuert an, zersetzt durch Kochen das gebildete schwefligsaure Natron und stumpft die überschüssige Säure darauf mit Soda ab. Es ist das Natronsalz einer Naphtoltrisulfosäure gebildet worden, welches sich so direct weiter auf Farbstoffe verarbeiten lässt.

III.

Uebersteigt man aber beim Schmelzen der naphtalintetrasulfosauren Salze mit Alkali die Temperatur von 200⁰ C., so geht die zuerst gebildete Naphtoltrisulfosäure in Dioxynaphtalindisulfosäure über, deren Salze in Wasser und Alkohol ebenfalls leicht löslich sind. Das genauere Verfahren zur Darstellung ist mit Ausnahme der höheren Temperatur (am besten heizt man auf 250⁰ C.) identisch mit dem unter II. beschriebenen Verfahren, bei welchem sich ebenfalls an Stelle von Natron ein anderes Alkali, an Stelle der Druckkessel offene Gefässe verwenden lassen.

IV.

Die so gebildeten dioxynaphtalindisulfosauren Salze geben nun in Combination mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen gelbbraune bis rothbraune, violette und blaue Azofarbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und durch gleichmässiges Färben auszeichnen und durch Einwirkung von 1 Molecül der ersteren auf 2 Molecüle Diazo- bezw. 1 Molecül Tetrazoverbindungen entstehen.

Auch unterscheiden sich dieselben von den Farbstoffen der durch Sulfiren von Dioxynaphtalin erhaltenen Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche von Griess (Ber. **13**, 1960 und in dessen Patent Nr. 3224) beschrieben sind, sehr wesentlich durch ihre Nüance. Während die Griess'sche Dioxynaphtalindisulfosäure mit Diazoverbindungen gelbe, rothe und violette Farbstoffe liefert, entstehen aus unserer Dioxynaphtalindisulfosäure mit Diazoverbindung nur braune Farbstoffe.

Als Beispiele der Farbstoffbildung mögen folgende dienen:

a) Farbstoff aus Diazonaphtalin und dioxynaphtalindisulfosaurem Natron.

50 kg salzsaures α-Naphtylamin werden in Wasser gelöst, mit 60 kg Salzsäure von 21⁰ B. versetzt und nach dem Kühlen mit Eis mit einer wässerigen Lösung von 20 kg Natriumnitrit diazotirt.

Die so gebildete farblose Lösung des Diazonaphtalins lässt man darauf unter gutem Rühren langsam in eine durch Zusatz von 60 kg Soda bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von dioxynaphtalindisulfosaurem Natron, deren Gehalt in bekannter Weise bestimmt wurde (erforderlich sind 55 kg), einlaufen. Den so gebildeten braunen Farbstoff salzt man aus, filtrirt ab und trocknet. Derselbe bildet ein

schwarzes amorphes Pulver, das sich in Wasser mit tief dunkelrothbrauner Farbe sehr leicht löst und Wolle intensiv färbt.

In derselben Weise lassen sich aus allen primären Aminen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren gelb- bis rothbraune Farbstoffe darstellen, wobei wir unter Aminen verstehen: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Amidophenoläther, α- und β-Naphtylamin.

b) Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und dioxynaphtalindisulfosaurem Natron.

50 kg schwefelsaures Benzidin werden in Wasser fein suspendirt, mit 50 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und zu der mit Eis gekühlten Lösung 22 Thle. Natriumnitrit, in 100 Liter Wasser gelöst, langsam hinzulaufen gelassen. Das dann gebildete Tetrazodiphenylchlorid giesst man darauf in eine durch Zusatz von 60 kg Soda alkalisch gemachte Lösung von 60 kg dioxynaphtalinsulfosaurem Natron, salzt den sich hierbei bildenden violetten Farbstoff aus und trocknet ihn.

An Stelle des Tetrazodiphenyls lässt sich mit demselben Erfolg die Tetrazoverbindung jedes anderen Paradiamins, deren Sulfo- oder Carbonsäuren verwenden.

Unter Paradiaminen verstehen wir Benzidin, Tolidin, Diamidodixylil, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben und Diamidofluoren.

Patentansprüche:

1. Ueberführung der naphtalintetrasulfosauren Salze in naphtoltrisulfosaure Salze durch Schmelzen derselben mit freien Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bis 200° C.
2. Verfahren zur Darstellung von dioxynaphtalindisulfosauren Salzen durch Erhitzen von naphtalintetrasulfosauren Salzen mit ätzenden Alkalien mit oder ohne Druck auf 200° C. übersteigender Temperatur.

Nr. 41 505. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patent Nr. 39 925 vom 17. Decbr. 1886.

In dem Patent Nr. 39 925 vom 14. April 1886 haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von viel Schwefelsäure auf β-Naphtylamin bei hoher, 150° übersteigender Temperatur eine neue, von den bis jetzt bekannten β-Naphtylaminsulfosäuren verschiedene Monosulfosäure gebildet wird, welche wir β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure genannt haben.

Wir haben nun gefunden, dass diese Säure in glatterer und besserer Weise entsteht, wenn man an Stelle von freiem β-Naphtylamin dessen Salze, zumal das schwefelsaure β-Naphtylamin, anwendet, im übrigen aber die Bedingungen unseres Hauptpatents beibehält.

Man verfährt am besten wie folgt:

100 kg trocknes schwefelsaures β-Naphtylamin werden in 300 kg 66 proc. Schwefelsäure, welche auf 160 bis 170^0 erhitzt ist, eingetragen; die dann gebildete Lösung wird eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nachdem hierauf die Sulfirung vollendet ist, giesst man die Schmelze in Wasser und filtrirt die sich abscheidende Sulfosäure, welche nur geringe Mengen von β-Sulfosäure enthält, ab. Durch Herstellung der Kalk- oder Natronsalze, Umkrystallisiren derselben erhält man die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure rein, welche sich dann in der im Hauptpatente angegebenen Weise zur Farbstoffbildung verwenden lässt.

An Stelle der 66 proc. Säure lässt sich mit demselben Erfolg stärkere oder auch schwächere Säure, an Stelle des Naphtylaminsulfats irgend ein anderes Salz des β-Naphtylamins verwenden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure durch Einwirkung von zwei oder mehr Theilen Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure auf die Salze des β-Naphtylamins bei 150^0 übersteigender Temperatur.

Nr. 41506. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von alkylirten β-Naphtylaminsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 21. December 1886.

Werden α- oder β-naphtylaminsulfosaure Salze für sich oder in Gegenwart von Alkalien mit Alkylhalogenen, alkylschwefelsauren Salzen oder anderen alkylirenden Mitteln behandelt, so bilden sich graduell nach einander die bis jetzt nicht bekannten mono- oder dialkylirten Naphtylaminsulfosäuren nach folgenden Gleichungen:

$$C_{10}H_6SO_3NaNH_2 + CH_3OSO_3Na = C_{10}H_6SO_3HNCH_3H + Na_2SO_4$$
$$C_{10}H_6SO_3NaNH_2 + 2\,CH_3Cl = C_{10}H_6SO_3HN(CH_3)_2 + NaCl + HCl.$$

Je nach der Natur des zur Anwendung kommenden Alkylirungsmittels nimmt man die Alkylirung in offenen oder geschlossenen Gefässen vor und erzielt dann die glatteste Umsetzung, wenn man die sich nach vorstehenden Gleichungen berechnenden Mengenverhältnisse benutzt, wobei es jedoch nothwendig ist, in Folge des Auftretens der freien Sulfosäuren, Gefässe zu verwenden, welche sauren Reagentien widerstehen. Doch lässt sich auch bei Gegenwart von überschüssigem Alkali eine Alkylirung in derselben Weise herbeiführen.

Als Beispiele des genaueren Verfahrens zur Darstellung dieser alkylirten Naphtylaminsulfosäuren, deren technischer Werth zur Herstellung von Farbstoffen erwiesen wurde, mögen folgende dienen:

I. Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure.

100 kg β-naphtylamin-β-monosulfosaures Natron (Brönner) werden, mit ca. 500 Liter Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit einer wässerigen Lösung von 55 kg naphtylschwefelsaurem Natron in einem Autoclaven zehn Stunden auf 180 bis 200° erhitzt.

Es bildet sich die freie methylirte β-Naphtylaminsulfosäure, welche durch Abfiltriren von etwa unverändertem Natronsalz getrennt werden kann.

Wendet man an Stelle von 55 kg methylschwefelsaurem Natron 66 kg äthylschwefelsaures Natron an, so erhält man die äthylirte Säure.

II. Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure.

100 kg des Natronsalzes der uns durch Patent Nr. 39925 geschützten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure werden in 800 Liter Wasser gelöst und in einem ausgebleiten eisernen Druckkessel mit 24 kg Chloräthyl oder 40 kg Bromäthyl oder 54 kg Jodäthyl einige Stunden auf 100 bis 110° erhitzt, bis die Einwirkung vollendet ist. Nach dem Erkalten filtrirt man die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen ziemlich schwer lösliche, freie äthylirte Deltasäure ab.

Will man die methylirte Deltasäure erhalten, so wendet man ohne Aenderung des Verfahrens an Stelle von Chlor-, Brom-, Jodäthyl Chlor-, Brom- und Jodmethyl an.

III. Benzyl-β-naphtylamin-γ-monosulfosäure.

100 kg β-naphtylamin-γ-monosulfosaures Natron werden in 1000 Liter Wasser gelöst, mit 55 kg Benzylchlorid und 15 kg in Wasser gelöstem Aetznatron versetzt und entweder längere Zeit in der Kälte stehen gelassen oder ca. 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Benzylchlorid verschwunden ist. Darauf fällt man durch Zusatz von Salzsäure die freie Benzyl-β-naphtylaminsulfosäure aus, filtrirt ab und trocknet.

An Stelle der hier aufgeführten β-Naphtylaminmonosulfosäuren lassen sich alle Naphtylaminmono- oder disulfosäuren mit demselben Erfolge verwenden.

Die so gebildeten neuen alkylirten Naphtylaminsulfosäuren zeigen die Eigenthümlichkeit, bei ihrer Einwirkung auf Tetrazo- bezw. Diazoverbindungen sehr blauschwarze Azoverbindungen zu bilden und unterscheiden sich dadurch sehr wesentlich von den entsprechenden, zu ihrer Herstellung dienenden Naphtylaminsulfosäuren. Während z. B. Tetrazoditolyl mit β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure einen rothen Farbstoff von 5 B. Nüance liefert, giebt die Monoäthyl-β-naphtylamin-δ-

monosulfosäure mit derselben Tetrazoverbindung einen Farbstoff von blauer Safraninnüance (ca. 15 B.).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von methylirten, äthylirten und benzylirten β-Naphtylaminsulfosäuren durch Einwirkung der Methyl-, Aethyl- oder Benzylchloride, -bromide oder -jodide, oder der methyl- oder äthylschwefelsauren Salze auf die Salze der β-Naphtylaminsulfosäuren in offenen oder geschlossenen Gefässen, mit oder ohne Druck, bei Gegenwart oder Ausschluss von Alkali.

Nr. 41934. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer α-α-Naphtolmonosulfosäure, von α-α-Dioxynaphtalin und dessen Mono- und Disulfosäure.

Ewer und Pick in Berlin.

Vom 25. Januar 1887. (Uebertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Die von Armstrong durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Naphtalin erhaltene sogenannte α-α-Naphtalindisulfosäure unterscheidet sich wesentlich von früher beschriebenen Isomeren, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Die α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merg (Ber. 9, 592) bildet zerfliessliche Krystalle. Das Natriumsalz derselben krystallisirt in glänzenden Nadeln und löst sich im Verhältniss von 1 Thl. Salz in 2,2 Thln. Wasser von 18⁰.

Die β-Naphtalindisulfosäure kann mit der Armstrong'schen Naphtalindisulfosäure nicht verwechselt werden, da dieselbe durch Erhitzen mit Alkalien nicht in Dioxynaphtalin übergeführt wird, sondern bei dieser Behandlung nur eine Naphtolsulfosäure bildet.

Die Armstrong'sche sogenannte α-α-Naphtalindisulfosäure krystallisirt aus Wasser in glänzenden weissen, nicht hygroskopischen Blättchen. Das Natriumsalz scheidet sich aus Wasser in Blättchen ab. 1 Thl. desselben löst sich in 7,99 Thln. Wasser von 19⁰. Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit der vier- bis sechsfachen Menge Aetznatron oder Aetzkali bei 180⁰ liefert dasselbe eine neue α-α-Naphtolsulfosäure; wenn man jedoch die Temperatur auf 220 bis 250⁰ steigert, so tritt auch die zweite Sulfogruppe aus. Dasselbe geschieht auch beim Digeriren der Disulfosäure mit concentrirter Natronlauge unter Druck bei den angegebenen Temperaturen. Das hierbei resultirende neue Dioxynaphtalin löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, es wird nach Analogie der Disulfosäure, aus welcher es erhalten wird, als α-α-Dioxynaphtalin zu bezeichnen sein. Es krystallisirt aus Wasser in schmalen Blättchen und sublimirt in langen Nadeln. Der Schmelzpunkt sowohl des krystallisirten wie des sublimirten Dioxynaphtalins liegt bei 258

bis 260°; beim Schmelzen färbt es sich braun. Das von Darmstädter und Wichelhaus (Ann. 152, 306) beschriebene Dioxynaphtalin schwärzt sich unter 200°, ohne zu schmelzen. Beim Liegen an der Luft färbt es sich violett. Das hier dargestellte Isomere dagegen bleibt an der Luft unverändert, auch fluorescirt seine wässerige Lösung nicht, wie es die genannten Autoren bei ihrem Producte hervorheben.

Eine Identität des neuen Dioxynaphtalins mit dem von Ebert und Merz (Ber. 9, 609) aus der α-Naphtalindisulfosäure erhaltenen, kann nicht vorliegen, da einerseits das Ausgangsmaterial vollständig verschieden ist, andererseits der Schmelzpunkt der betreffenden Verbindungen bedeutend differirt. Ebert und Merz haben denselben constant bei 186° gefunden.

Auch die Reactionen der beiden Dioxynaphtaline sind nicht dieselben. Die Lösung des neuen Dioxynaphtalins zeigt mit Salpetersäure keine Rothfärbung, während dieselbe durch Chromsäure hervorgerufen wird. Das aus α-Naphtalindisulfosäure erhaltene Dioxynaphtalin verhält sich in beiden Fällen gerade umgekehrt. Mit Tetrazodiphenylchlorid giebt das erstere einen tiefblauen Farbstoff, das andere Isomere liefert mit Tetrazodiphenylsalzen violette Farbentöne. Sehr charakteristisch für das neue Isomere ist ferner das Verhalten gegen Schwefelsäure. Es bildet nämlich beim Behandeln mit 2 Thln. Schwefelsäure, bei Wasserbadtemperatur, eine Monosulfosäure, während das von Darmstädter und Wichelhaus dargestellte in seinen Eigenschaften dem neuen Dioxynaphtalin noch verhältnissmässig am nächsten stehende Isomere bei gleicher Behandlung nach Griess (Ber. 13, 1959) eine Disulfosäure ergiebt. Die Disulfosäure des α-α-Dioxynaphtalins erhält man durch Erhitzen desselben mit 2 bis 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 160° während 10 Stunden, oder indem man das Dioxynaphtalin in rauchende Schwefelsäure einträgt und zur Vollendung der Reaction schwach erwärmt. Eine nähere Charakterisirung der Mono- und Disulfosäure des Dioxynaphtalins scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit der Säuren selbst und ihrer Salze.

Das α-α-Dioxynaphtalin bildet, ebenso wie seine Sulfosäuren, mit Tetrazoverbindungen Farbstoffe, die sich durch die blaue Nüance, mit der sie Baumwolle, Leinwand und Jute im alkalischen Bade anfärben, auszeichnen und deshalb von technischem Interesse sind.

Beispiele:

I. Darstellung von α-α-Naphtolsulfosäure.

100 kg α-α-naphtalindisulfosaures Natrium werden mit 300 bis 400 kg Aetznatron in einem gusseisernen Kessel unter stetem Umrühren auf 160 bis 190° erhitzt. Die Schmelze wird in 1500 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das α-α-naphtolsulfosaure

Natrium fast vollständig in weissen Krystallen aus. Mehrfach umkrystallisirt erhält man es in klaren, durchsichtigen Spiessen.

II. Darstellung des α-α-Dioxynaphtalins.

100 kg α-α-naphtalindisulfosaures Natrium oder 120 kg α-α-naphtolsulfosaures Natrium werden mit 300 bis 400 kg Aetznatron in einem gusseisernen Kessel unter Umrühren auf 220 bis 260° erhitzt, oder im Autoclaven, unter Zusatz von so viel Wasser, dass ein dicker Brei entsteht, derselben Temperatur ausgesetzt. Man erkennt die Vollendung der Reaction folgendermaassen. Man nimmt ca. 5 g der Schmelze, löst in 200 ccm Wasser und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, filtrirt und lässt erkalten. Den einen Theil versetzt man mit Natriumbicarbonat, bis eine geringe Trübung eintritt; es sind ca. 7 g Bicarbonat erforderlich. Dann lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid einlaufen, bis der klare Ausläufer einer auf Filtrirpapier getupften Probe von einer Lösung Natriumnaphtionat schwach braun gefärbt wird. Hierauf setzt man die reservirten 100 ccm der gelösten Schmelze hinzu und schliesslich noch 10 g Natriumbicarbonat. Ist die Schmelze vollendet, so muss sämmtlicher Farbstoff in blauen Flocken ausgeschieden werden; die Lösung darf nicht violett gefärbt sein.

Nach Vollendung der Reaction wird das Product direct in die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eingetragen. Bei dem Erkalten scheidet sich das Dioxynaphtalin in fast weissen dichten Flocken ab.

III. Darstellung der Monosulfosäure des α-α-Dioxynaphtalins.

50 kg fein gepulvertes Dioxynaphtalin werden mit 100 kg 66 grädiger Schwefelsäure gemischt und allmählich erwärmt.

Wenn mit Tetrazodiphenylchlorid kein in kohlensaurem Natrium unlöslicher Farbstoff mehr entsteht, ist die Monosulfosäure gebildet. Man löst die Schmelze in Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt von dem Gyps ab, wäscht letzteren einige Male mit heissem Wasser aus, versetzt die Lösung mit der zur Ausfällung des Kalkes erforderlichen Menge Soda, filtrirt die Lösung von dem kohlensauren Kalk ab und benutzt die Lösung direct.

IV. Darstellung der Disulfosäure des α-α-Dioxynaphtalins.

50 kg fein gepulvertes α-α-Dioxynaphtalin werden mit 100 bis 250 kg 66 grädiger Schwefelsäure gemischt und auf 100 bis 160° während zehn Stunden erhitzt. An Stelle der concentrirten Schwefelsäure lassen sich alle bisher bekannten Sulfonirungsmittel anwenden. Bei Gebrauch von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin vollzieht sich die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Darstellung von α-α-Naphtolsulfosäure durch Erhitzen von α-α-Naphtalindisulfosäure mit Aetzalkalien auf 160 bis 190°. Unter α-α-Naphtalindisulfosäure ist die durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure in der Kälte bezw. bei gelinder Wärme auf Naphtalin entstehende Disulfosäure zu verstehen, welche beim Erhitzen mit Aetzalkalien ein Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 258 bis 260° liefert.
2. Verfahren zur Darstellung von α-α-Dioxynaphtalin aus der oben näher bezeichneten α-α-Naphtalindisulfosäure durch Erhitzen derselben, oder der oben bezeichneten α-α-Naphtolsulfosäure mit Aetzalkalien auf 220 bis 260°.
3. Verfahren zur Darstellung von Mono- und Disulfosäuren des α-α-Dioxynaphtalins durch Einwirkung von concentrirter bezw. rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin oder einem Gemisch von Schwefelsäure mit Natrium- bezw. Kaliumpyrosulfat, Pyrophosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid oder phosphorsaurem Salz auf Dioxynaphtalin.

Nr. 41957. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung und Abscheidung einer neuen α-Naphtylamindisulfosäure.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 4. Septbr. 1886 ab.

Die Darstellung der α-Naphtylamindisulfosäuren geschieht nach den bisher bekannt gewordenen Methoden entweder durch Reduction der α-Nitronaphtalindisulfosäuren (s. Schultz, Chem. d. Steinkohlentheers, S. 819; Alén, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, Referate, S. 437; Beilstein, Handb. d. org. Chem., II. Aufl., 2, 156), oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder Sulfurylchlorid auf α-Naphtylamin, oder α-Naphtylaminmonosulfosäure (s. Schultz, Chem. d. Steinkohlentheers, S. 821; Patent Nr. 5411 u. 40571; Schoellkopf, Aniline and Chemical Company in Buffalo).

Mittelst sehr stark rauchender Schwefelsäure und α-Naphtylamin erhält man beim zweistündigen Erhitzen auf 70 bis 80° nach Patent Nr. 5411 neben schwer löslicher (Monosulfosäure) leicht lösliche Säure (Disulfosäure), welche nach dem Eintragen in viel Wasser durch Filtration von der ersteren getrennt wird.

Nach Patent Nr. 40571 erhält man α-Naphtylamindisulfosäure durch Erhitzen von α-Naphtylaminmonosulfosäure mit 3 Thln. zehnprocentiger rauchender Säure bei Wasserbadtemperatur bis zur Löslichkeit einer Probe in Wasser.

Ausserdem ist es bekannt, dass man Naphtionsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Disulfosäure überführen kann.

Hierzu wird bemerkt, dass die vollständige Umwandlung in Disulfosäure nur bei Anwendung eines Ueberschusses an rauchender Schwefelsäure gelingt, während sich bei einer geringeren Menge derselben selbst bei vollständiger Löslichkeit des Säuregemenges in Wasser noch bedeutende Mengen Monosulfosäuren, und zwar, wenn man vom α-Naphtylamin ausgegangen ist, besonders der Clève'schen β-Amido-β-naphtalinmonosulfosäure vorfinden. Die Methode zur Darstellung von α-Naphtylamindisulfosäure durch Sulfurirung von α-Nitronaphtalin und Reduction der entstehenden Sulfosäure liefert ganz unbrauchbare Resultate und kommt hier nicht weiter in Betracht.

Nach allen bekannten Methoden zur Darstellung der α-Naphtylamindisulfosäuren, gleichgültig ob man α-Naphtylamin oder eine α-Naphtylaminmonosulfosäure zum Ausgangsmaterial genommen hat, entstehen Gemenge mehrerer α-Naphtylamindisulfosäuren, welche sich durch ihr chemisches Verhalten scharf von einander unterscheiden.

Ein Verfahren zur Trennung dieser Säuren hat bisher nicht existirt, ein solches wurde gefunden in der verschiedenen Alkohollöslichkeit der Kalksalze.

Wird das Kalksalz des Gemenges der α-Naphtylamindisulfosäuren, erhalten durch Sulfurirung von 1 Thl. α-Naphtylamin mit 4 bis 5 Thln. 25procentiger rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 120° bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit einer Probe, mit 10 Thln. 96procentigen Alkohols ausgekocht, so gehen über 50 Proc. des Gemenges in Lösung.

I.

Die Säure des in Lösung gegangenen Kalksalzes ist in Wasser äusserst leicht löslich und kann nicht abgeschieden werden.

Kocht man die Diazoverbindung mit Salpetersäure, so entsteht kein Gelb und die mittelst der Diazoverbindungen und den Naphtolen entstehenden Farbstoffe sind schmutzig und darum technisch werthlos.

II.

Der in starkem Alkohol unlösliche Theil besteht aus einem Gemenge von zwei Säuren, von welchen das Kalksalz der einen sich in 85procentigem Alkohol löst, während das der anderen darin ganz unlöslich ist.

Kocht man dieses Salzgemenge mit 85procentigem Alkohol, so geht etwa die Hälfte in Lösung.

Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes aus dem mit Spiritus extrahirten Kalksalz die freie Säure in Nädelchen aus.

In heissem Wasser ist sie sehr leicht löslich, in Wasser von 20° lösen sich 17 Proc., aus ihren concentrirten Lösungen krystallisirt sie in Nadeln.

Concentrirter Alkohol löst sie nicht, dagegen nimmt solcher von 85 Proc. beim Kochen grosse Mengen auf und beim Erkalten scheidet sich die Säure in Nadeln ab.

Die Salze der Säure sind schon in kaltem Wasser leicht löslich. Das Kalksalz krystallisirt in centimeterlangen Nadeln, in Wasser löst es sich leicht, in 96 procentigem Alkohol ist es unlöslich. Das Natron- und Kalisalz konnte nur aus ganz concentrirten Lösungen unter dem Exsiccator krystallisirt erhalten werden; das Natronsalz krystallisirt in wohlausgebildeten breiten Nadeln, das Kalisalz in kleinen rhombischen Täfelchen, beide Salze verwittern an der Luft rasch.

Die Diazoverbindung der Säure scheidet sich aus concentrirten Lösungen in gelben, seideglänzenden Nadeln ab, die sich auf Zusatz von mehr Wasser leicht lösen; beim Kochen mit Wasser geht sie in eine Naphtoldisulfosäure über, welche mit Diazoverbindungen rothe Farbstoffe liefert; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht ein durch Kalilauge fällbares Gelb, mit Naphtolsulfosäuren combinirt giebt sie schön roth färbende Azofarbstoffe.

Die Lösungen der Säure und ihre Salze fluoresciren blau.

III.

Setzt man zur wässerigen Lösung des Natronsalzes, welches dem in verdünntem Alkohol unlöslichen Kalksalze entspricht, Salzsäure, so fällt die freie α-Naphtylamindisulfosäure (III.) als weisses Pulver aus.

Die Säure löst sich in 20 Thln. kochendem Wasser, während in Wasser von 20° nur 0,7 Proc. löslich sind.

In 85 procentigem Alkohol ist sie unlöslich und kann aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol ausgefällt werden.

Aus Wasser krystallisirt sie in kleinen, rosettenförmig gruppirten, gewöhnlich verfilzten Nädelchen.

Das Kalksalz ist in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich und fällt aus heiss gesättigten Lösungen pulverförmig aus.

Das Baryumsalz löst sich in Wasser ebenfalls schwer und krystallisirt aus der heissen Lösung in kleinen flachen Nädelchen.

Das Natronsalz löst sich in Wasser leicht und krystallisirt in grossen, garbenförmig vereinigten Nadeln, das Kalisalz bildet grosse, augitartige Tafeln.

Die Salze der Alkalien verwittern an der Luft rasch. Die Diazoverbindung der Säure stellt einen gelb gefärbten, stärkekleisterartigen Brei dar, welcher sich in viel Wasser löst. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine Naphtoldisulfosäure, die mit Diazoverbindungen rothe Azofarbstoffe liefert; mit Salpetersäure gekocht, giebt sie ein durch Kalilauge fällbares Gelb, bei Einwirkung von Naphtol und Naphtoldisulfosäuren erhält man werthvolle, roth färbende Azoverbindungen.

Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau.

Hierbei wird bemerkt, dass auch die Kalksalze der leicht löslichen

Naphtylamindisulfosäuren, welche man durch unvollständige Sulfurirung von α-Naphtylamin oder Naphtionsäure und Abfiltriren der wässerigen Lösung der leicht löslichen Säure von der ungelöst gebliebenen Monosulfosäure erhalten kann, ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol zeigen, wie oben beschrieben, dass sie aber im schwer löslichen Kalksalz neben der α-Naphtylamindisulfosäure stets bedeutende Mengen von Monosulfosäure enthalten.

Die α-Amido-α-naphtalinsulfosäure Clève's (Laurent's Sulfonaphtalidamsäure) lässt sich sehr schwer weiter sulfuriren und giebt nur geringe Mengen eines in 85 procentigem Alkohol schwer löslichen Kalksalzes, das von dem unserigen verschieden ist.

Da nur die Säure III. für uns von Bedeutung ist, so beschränken wir uns darauf, die Unterschiede dieser Säure von den bisher bekannten Säuren anzugeben.

Bezüglich ihres Verhaltens im Vergleich zu den aus α-Naphtylamin oder α-Naphtylaminmonosulfosäure zu erhaltenden Disulfosäuren wird auf die obigen Angaben verwiesen.

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Säure III. von den aus Nitronaphtalindisulfosäuren, von Freund und Alén dargestellten Naphtylamindisulfosäuren, deren Constitution noch nicht sicher feststeht, verschieden ist.

Die von Louis Freund im Patent Nr. 27 346 beschriebene Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, ihre Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Salpetersäure kein Naphtolgelb und die damit zu erhaltenden Azofarbstoffe geben andere Farben, als die mittelst der Säure III. dargestellten.

Die Monoamidonaphtalin-α-disulfosäure Alén's ist in Wasser leicht löslich, das Kaliumsalz krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen, das Kalksalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt ebenfalls in kleinen Nadeln.

Die Monoamidonaphtalin-β-disulfosäure Alén's löst sich in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht und krystallisirt in Nadeln. Das Kaliumsalz stellt kleine Nadeln dar, das Barytsalz löst sich auch in heissem Wasser ziemlich schwer auf und bildet, krystallisirt, glänzende Täfelchen. Setzt man zur heissen verdünnten Lösung des neutralen Barytsalzes Salzsäure, so fällt das saure Barytsalz als schwerer Niederschlag aus. Die Diazoverbindung der Säure krystallisirt in gelben Nadeln; mit Salpetersäure gekocht, giebt sie kein durch Kalilauge fällbares Gelb; mit sogenanntem R-Salz combinirt, erhält man einen scharlach färbenden Azofarbstoff.

Dagegen ist die neue α-Naphtylamindisulfosäure (III.) in Wasser sehr schwer löslich, das Kaliumsalz krystallisirt in augitartigen Tafeln, das Kalksalz ist schwer löslich in Wasser, das neutrale Barytsalz liefert beim Zusatz von Salzsäure zur kochenden wässerigen Lösung ein beim Erkalten in Nadeln krystallisirendes saures Salz, das viel leichter löslich ist als das der Monoamidonaphtalin-β-disulfosäure Alén's, die

Diazoverbindung stellt einen kleisterartigen Brei dar und giebt, mit Salpetersäure gekocht, ein durch Kalilauge fällbares Gelb und, mit sogenanntem R-Salz combinirt, einen blauroth färbenden Azofarbstoff.

Die Säure III. unterscheidet sich demgemäss scharf von allen bisher bekannten α-Naphtylamindisulfosäuren, ist daher eine neue Säure.

Wie oben bemerkt, entsteht diese neue α-Naphtylamindisulfosäure, deren Diazoverbindung sehr schöne Azofarbstoffe liefert, nach der bekannten Sulfurirungsmethode in untergeordneter Menge.

Diesem Umstande und der Gegenwart bedeutender, mindestens 50 Proc. betragender Mengen der unreine Farbstoffe liefernden, in Alkohol löslichen Säure ist es zuzuschreiben, dass bisher noch keine Azofarbstoffe aus α-Naphtylamindisulfosäuren und Naphtolen technische Verwendung gefunden haben.

Es ist hier eine Methode gegeben, welche die Darstellung eines Säuregemenges ermöglicht, das ca. 70 Proc. dieser Säure und ca. 30 Proc. der Säure II. enthält, während die Entstehung der Säure I. vollständig vermieden wird.

Das Verfahren besteht in der allmählichen Einführung einer Sulfogruppe in die Naphtionsäure bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur.

Das Quantum des in der Schwefelsäure gelösten Anhydrids muss die theoretisch zur Sulfurirung nöthige Menge um ungefähr die Hälfte übersteigen, da die Einwirkung anderenfalls zu langsam vor sich geht.

Erwärmung hat die Entstehung von Trisulfosäure zur Folge; schon eine halbstündige bei 75° genügt, um sehr beträchtliche Mengen in dieselbe überzuführen.

100 kg fein gemahlene und gesiebte Naphtionsäure wird langsam in 350 kg 25 procentige rauchende Schwefelsäure eingetragen, indem eine Steigerung der Temperatur über 30° verhindert wird.

Nach zwei- bis dreitägiger Einwirkung giebt man sechs Tropfen des Säuregemisches in ca. 10 ccm Wasser und schreitet, wenn nach fünf- bis sechsstündigem Stehen kein Niederschlag entsteht, zu der in üblicher Weise vor sich gehenden weiteren Verarbeitung.

Das Kalksalz des Säuregemenges löst sich in Wasser leicht und wird, ohne dass besonders grosse Verdünnung nöthig wäre, vollständig aus dem zurückbleibenden Gyps ausgewaschen.

Das trockene Kalksalz wird fein gemahlen, gesiebt und in einem Extractionsapparat mit der zehnfachen Menge 85 procentigen Alkohols ausgekocht, worauf man die getrennten Kalksalze durch Verdampfen des Alkohols in trockener Form gewinnt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtylamindisulfosäure durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, deren Anhydridgehalt die berechnete Menge übersteigt, auf Naphtionsäure bei

Temperaturen unter 30° und Auskochen der Kalksalze des so gewonnenen Säuregemenges mit 85 procentigem Spiritus, wobei das Kalksalz der neuen Säure zurückbleibt.

2. Verfahren zur Trennung der neben anderen isomeren bei der Sulfurirung des α-Naphtylamins oder der Naphtionsäure bei höheren Temperaturen entstehenden neuen α-Naphtylamindisulfosäuren durch Extraction der Kalksalze des Säuregemenges zunächst mit 96 procentigem und dann mit 85 procentigem Spiritus.

Nr. 42112. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtolmonosulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 22. September 1886.

Ebert und Merz haben angegeben, dass beim Erhitzen von α-Naphtalindisulfosäure unter allen Umständen beide Sufogruppen gleichzeitig austreten und ausschliesslich Dioxynaphtalin entsteht (Ber. 9, 610).

Die Erfinder haben nun gefunden, dass sich quantitativ eine neue einheitliche Naphtolmonosulfosäure intermediär dabei bildet, die von allen bisher bekannten durchaus verschieden ist und die sie als Naphtolmonosulfosäure F bezeichnen wollen.

Sie verfahren zur Darstellung derselben z. B. wie folgt:

100 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden mit dem vierfachen Gewicht einer 50 procentigen Natronlauge angerührt und die Schmelze so lange auf 200 bis 250° C. erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Aether abgiebt, oder bis die Menge des aus einer von schwefliger Säure befreiten Probe mit Diazoxylol entstehenden Farbstoffs der angewendeten Menge Naphtalindisulfosäure äquivalent ist. Die Schmelze wird in ca. 1000 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die schweflige Säure verjagt. Die so erhaltene Lösung kann unmittelbar zur Darstellung von Azofarben verwendet werden. Beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz der F-Säure grösstentheils aus.

Bei diesem Verfahren kann die Menge des Alkalis und die Temperatur bedeutend variiren. Man kann mit gleichem Erfolge in geschlossenen Gefässen (Autoclaven) wie in offenen arbeiten, da die Bildung von F-Säure nicht bedingt ist vom Druck oder der Gegenwart von Wasser, sondern wesentlich von der Temperatur, welche 300° C. nicht überschreiten soll. Ferner kann das Natronhydrat durch Kalihydrat und das Natriumsalz der Sulfosäure durch andere Salze ersetzt werden; wichtig ist nur die Unterbrechung der Operation bei den gegebenen Endreactionen.

Die alkalische Lösung der Salze der F-Säure fluorescirt rein blau. Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen eine dunkelblaue Färbung.

Die Säure wird durch salpetrige Säure in eine Nitrosoverbindung übergeführt, die nach dem Verfahren des Patents Nr. 28065 einen grünen Farbstoff liefert. Mit Phosphorpentachlorid behandelt verwandelt sich die F-Säure in das bei 114° C. schmelzende Naphtalindichlorid.

Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die F-Säure zu einer Reihe von Farbstoffen, die sich durch Intensität und Echtheit auszeichnen und durchgängig röther bezw. blauer sind als diejenigen der Schäffer'schen Säure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen (F-) Naphtolmonosulfosäure durch Erhitzen von α-naphtalindisulfosauren Salzen mit Alkalien bei Temperaturen unter 300° C., bis in einer Probe die beginnende Bildung von Dioxynaphtalin zu erkennen ist.

Nr. 42261. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 30. Juni 1886.

Zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure geht man von dem Natronsalz der nach Patent Nr. 38281 erhaltenen Naphtalintrisulfosäure aus. Zunächst werden 4 Thle. desselben in ein auf ca. 250° erhitztes Gemisch von 10 Thln. Aetznatron und 1 Thl. Wasser eingetragen und so lange bei der angegebenen Temperatur erhitzt, bis das eintretende Schäumen aufgehört hat und eine Probe der flüssigen Schmelze nach dem Auflösen in Salzsäure auf Zusatz von Ammoniak eine rothbraune Färbung mit blauer Fluorescenz zeigt.

Man kocht alsdann die Schmelze mit Säure, um die gebildete schweflige Säure zu entfernen, und erhält nach Zusatz eines Alkalis eine wässerige Lösung des Natronsalzes einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure, deren Salze in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich sind, so dass sie aus dem trockenen Salzgemisch durch Ausziehen mit 80procentigem Alkohol isolirt und rein dargestellt werden können.

Pantentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch Verschmelzen der nach Patent Nr. 38281 erhaltenen Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron bei 250° C.

Nr. 42272. Cl. 22. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zweites Zusatzpatent zu Nr. 39925 vom 1. Januar 1887.

Wird die von Dahl, Patent Nr. 29084, 32271 und 32276, durch Einwirkung von 66er Schwefelsäure auf schwefelsaures β-Naphtylamin

bei einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur erhaltene β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure für sich oder in einem Process mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt, so lagert sie sich in glatter Weise in eine isomere β-Naphtylaminmonosulfosäure um, die im Gegensatz zur γ-Monosulfosäure ein aus Wasser in schönen glänzenden Blättchen krystallisirendes Barytsalz zu bilden vermag und in allen ihren Eigenschaften mit der in unserem Hauptpatent beschriebenen β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure übereinstimmt.

Zur Ueberführung der γ-Säure in die δ-Säure verfährt man am besten in folgender Weise:

50 kg Naphtylamin-γ-Monosulfosäure werden in die dreifache Menge auf 160 bis 170° C. erhitzte 66er Schwefelsäure eingetragen und bei dieser Temperatur circa zwei Stunden gehalten. Darauf giesst man die Schmelze in Wasser, lässt einige Zeit stehen, filtrirt die sich fast vollkommen abscheidende β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure ab und reinigt dieselbe durch Herstellung und Krystallisation der Baryt- oder Kalksalze.

Statt die β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure zu isoliren, kann man auch die directe Schmelze der γ-Säure durch Erhitzen mit grösseren Mengen Schwefelsäure auf 150° C. übersteigende Temperatur in die δ-Säure überführen.

Patentanspruch: Verfahren zur Ueberführung der β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure in β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure durch Erhitzen derselben für sich oder in einem Process mit Schwefelsäure auf 150° C. übersteigende Temperatur.

Nr. 42273. Cl. 22. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Drittes Zusatzpatent zu Nr. 39925 vom 23. Januar 1887.

Wird β-Naphtylamin-α-monosulfosäure des Patentes Nr. 20760 welche am besten und reinsten durch Erhitzen der β-Naphtol-α-monosulfosäure unseres Patents Nr. 18027 mit Ammoniak entsteht, mit concentrirter Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt, so lagert sich dieselbe in derselben Weise wie die β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure glatt in die im Hauptpatent beschriebene β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure um und liefert nun mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl sehr werthvolle gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe.

Das Verfahren zur Ueberführung dieser α-Monosulfosäure schliesst sich der im zweiten Zusatzpatent beschriebenen Methode vollkommen an.

Auch lässt sich das durch Sulfiren von β-Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte entstehende Gemenge von α- und

γ-Säure durch Erhitzen auf 150° C. übersteigende Temperatur in einem Process direct in die δ-Säure überführen.

Patentanspruch: Verfahren zur Ueberführung der β-Naphtylamin-α-monosulfosäure in β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure durch Erhitzen derselben für sich — oder in einem Process mit Schwefelsäure — auf 150° C. übersteigende Temperatur.

Nr. 42874. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Acetnaphtalids und zur Ueberführung derselben in α-Naphtylaminsulfosäure.

Ewer und Pick in Berlin.

Vom 30. Juli 1887 ab.

Durch Behandeln des Acetyl-α-naphtylamins mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur lässt sich dieser Körper in eine acetylirte Monosulfosäure überführen. Aus der so erhaltenen Säure kann man durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien leicht die Acetylgruppe entfernen und eine α-Naphtylaminsulfosäure erhalten.

Man verfährt am besten in der Weise, dass man 1 Thl. gepulvertes Acet-α-Naphtalid in 3 bis 4 Thle. rauchende Schwefelsäure von ca. 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt einträgt, wobei einer geringen Temperaturerhöhung durch Abkühlen begegnet wird.

Nach erfolgter Lösung des Acetnaphtalids ist die Sulfurirung beendigt. Die gebildete Monosulfosäure befindet sich in der Schwefelsäure gelöst. Da dieselbe in Wasser leicht löslich ist, so kann sie durch Verdünnen mit Wasser nicht abgeschieden werden. Um sie von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen, führt man sie in bekannter Weise in das Kalk-, Baryt- oder Bleisalz über. Die Salze der acetylirten Sulfosäure sind nicht beständig. Es tritt schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung derselben Abspaltung der Acetylgruppe ein.

Um die dieser acetylirten Sulfosäure entsprechende α-Naphtylaminmonosulfosäure zu erhalten, giesst man das Product der Sulfurirung in 3 bis 4 Thle. Wasser und erhält einige Stunden im Sieden. Hierbei scheidet sich die α-Naphtylaminsulfosäure zum grössten Theil in Krystallen ab. Die Krystalle werden durch Umlösen gereinigt. Aus der ersten Mutterlauge kann man den Rest der Säure durch Behandeln derselben mit Kalk u. s. w. in der üblichen Weise gewinnen.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln, welche sich an der Luft wenig färben. Sie unterscheidet sich von den bisher beschriebenen Monosulfosäuren des α-Naphtylamins, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	Habitus der Säure	Löslichkeit in Wasser bei 15°	Benzyliden-Verbindung	Farbstoff aus der Diazoverbindung und β-Naphtol	Fluorescenz der Lösungen
Naphtionsäure	Nadeln 1 aq.	4030 — 4504	gelbe Blättchen	Roccellin	rothblau
Säure von Schmidt, Schaal und Clève .	Nadeln 1 aq.	?	?	?	grün
Säure von Witt	Flocken 0 aq.	940	Nadeln	blauer als Roccellin	gleich der Naphtionsäure, nur schwächer
Säure aus Acetnaphtalid	Nadeln 0 aq.	465	Nadeln	gelber als Roccellin	grünlich, kaum bemerkbar

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer acetylirten Monosulfosäure des α-Naphtylamins durch Behandeln des α-Acetnaphtalids mit rauchender Schwefelsäure.
2. Ueberführung der acetylirten Sulfosäure in eine α-Naphtylaminsulfosäure durch Erwärmen derselben mit Säuren oder Alkalien.

Nr. 43740. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Naphtylaminmonosulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 22. September 1886 ab.

Erhitzt man die in der Patentschrift Nr. 42112 beschriebene neue Naphtolmonosulfosäure F mit Ammoniak, so tauscht sich die OH-Gruppe gegen NH_2 aus und man erhält eine neue Naphtylaminmonosulfosäure, welche als Naphtylaminsulfosäure F bezeichnet werden soll.

Zur Darstellung derselben wird zweckmässig in folgender Weise verfahren:

Man kann entweder z. B. 50 kg F-naphtolsulfosaures Natron mit 100 kg Ammoniak (22 Proc.) 6 Stunden auf 250° im Autoclaven erhitzen, oder, unmittelbar von der α-Naphtalindisulfosäureaus gehend, dieselbe mit NaOH und NH_3 erhitzen.

Z. B. 33 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden in einem Autoclaven mit 25 kg Natronlauge von 40 Proc. zehn Stunden auf 200 bis 250° erhitzt und hierauf 7 kg Chlorammonium oder die äquivalente Menge eines anderen Ammoniaksalzes, in 20 Liter Wasser, gelöst, zugesetzt und die Temperatur weitere zehn Stunden lang auf 200 bis 250° gehalten.

In beiden Fällen scheidet sich beim Ansäuern der in kochendem

Wasser gelösten Reactionsmasse die F-Naphtylaminsulfosäure als weisser krystallinischer Niederschlag aus; derselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auswachen mit Wasser völlig rein erhalten.

Die Lösungen der Salze der F-Säure fluoresciren rothviolett. Das Natriumsalz der Säure ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit salpetriger Säure löst sich die Säure mit gelblicher Farbe zu der in Wasser sehr leicht löslichen Diazoverbindung. Diese vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu einer Reihe von Farbstoffen, die durch dunkle Töne sich von den analogen, bis jetzt bekannten unterscheiden.

Die Farbstoffe, welche man durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die F-Säure erhält, zeichnen sich durch Beständigkeit und Klarheit der Nüancen aus.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer Naphtylaminmonosulfosäure F genannten Säure durch Erhitzen der in dem Patent Nr. 42112 beschriebenen Naphtolmonosulfosäure F mit Ammoniak.
2. Verfahren zur Darstellung der Naphtylaminmonosulfosäure F durch Combination des im Anspruch des Patentes Nr. 42112 angegebenen Verfahrens mit dem unter vorstehendem Anspruch 1. aufgeführten Verfahren zu einem Process.

Nr. 44070. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer neuen Disulfosäure des β-Naphtols.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 15. März 1887 ab.

Die in dem Patent Nr. 42112 beschriebene neue β-Naphtolmonosulfosäure F geht bei weiterem Sulfuriren in eine neue Disulfosäure über, β-Naphtol-δ-disulfosäure genannt.

Die Darstellung derselben geschieht auf folgende Weise:

50 kg F-naphtolmonosulfosaures Natron werden in 100 kg 66 proc. Schwefelsäure von 120 bis 140° C. eingetragen und die Temperatur so lange auf 120° gehalten, bis eine Probe des Reactionsgemisches mit Diazonaphtalin ein Bordeauxroth liefert, welches blaustichiger als das bekannte Bordeaux B färbt. Die Operation dauert etwa 12 Stunden. Statt der 66 proc. Schwefelsäure können schwächere Säuren verwendet werden. Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure und anderer Sulfurirungsmittel (Pyrosulfat etc.) ist die Temperatur etwas niedriger zu halten und die Sulfurirung schneller beendet.

Die mit Wasser verdünnte Schmelze wird mit Kalk abgestumpft, abfiltrirt und im Filtrat das Kalksalz mittelst Soda in das Natriumsalz umgewandelt. Letzteres ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Die wässerige Lösung desselben fluorescirt grün. Man kann die Lösung unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden.

Will man jedoch die Säure in Form einer reinen Verbindung abscheiden, so bedient man sich hierzu am besten des Baryumsalzes, welches in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum, erhitzt zum Sieden und filtrirt das ausgeschiedene gelblich weisse Barytsalz ab. Die Säuren des Patentes Nr. 3229 entstehen beim Sulfuriren der F-Säure nicht.

Gegenüber der R-Säure des Patentes Nr. 3229 weist die δ-Säure dieselben Unterschiede auf wie die F-Naphtolmonosulfosäure gegenüber der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

Mit Diazonaphtalin und δ-Säure z. B. erhält man einen violetten, krystallinischen Niederschlag, während Diazonaphtalin mit R-Säure einen braunrothen, voluminösen Niederschlag liefert.

Die sogenannte G-Säure des Patentes Nr. 3228 (in reinem Zustande γ-Säure) vereinigt sich mit Diazonaphtalin bekanntlich in wässeriger Lösung nicht.

Ferner ist das Baryumsalz der δ-Säure in der 185fachen Menge kochenden Wassers löslich und krystallisirt in kleinen Prismen von der Zusammensetzung:

$$C_{10}H_5\begin{pmatrix}OH\\SO_3\end{pmatrix}Ba + 2^1/_2 H_2O,$$

während das Baryumsalz der R-Säure sich in 12 Thln. kochenden Wassers löst und mit $6 H_2O$ krystallisirt.

Die δ-Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu einer Reihe werthvoller Azofarbstoffe, deren Farbentöne bläulicher und reiner als diejenigen der entsprechenden R-Farbstoffe des Patentes Nr. 3229 sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoldisulfosäure durch Sulfuriren der F-Naphtolmonosulfosäure bei Temperaturen von ca. 90 bis 160° C.

Nr. 44248. Cl. 22. Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 7. Januar 1888 ab.

Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass die Kupfersalze der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure eine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen. Während das β-naphtylamin-β-monosulfosaure Kupfer musivgoldglänzende Krystalle bildet, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem

wenig löslich sind, wird das Kupfersalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure selbst von kaltem Wasser mit Leichtigkeit in Lösung gehalten.

Hierdurch ergiebt sich die Trennung der beiden Säuren von selbst. Man kann z. B in der Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches von beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflöst und diese Lösung mit einer Auflösung von 10 kg Kupfervitriol in 30 Liter Wasser versetzt.

Man lässt hierauf das Gemisch etwas erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Kupfersalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab. Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden werden, oder man setzt das Kupfersalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um. Um die δ-Säure in chemisch reinem Zustande zu erhalten, empfiehlt es sich, die aus dem Kupfersalz abgeschiedene Säure noch einmal in das Barytsalz überzuführen und letzteres durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Eine Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, dass man nicht die ganze Menge der β-Naphtylaminmonosulfosäuren in die Kupfersalze überführt, sondern nur die β-Säure und daher so lange Kupfervitriollösung zusetzt, als noch ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Kupfer erfolgt.

Selbstverständlich kann in dem obigen Verfahren der Kupfervitriol auch durch andere in Wasser lösliche Kupfersalze ersetzt werden, ferner kann statt des oben genannten Barytsalzes auch ein anderes gut krystallisirendes Salz der δ-Säure zur Anwendung kommen.

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Kupfersalze dieser Säuren in Wasser.

Nr. 44249. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zum Patent Nr. 44248 vom 7. Januar 1888. Vom 12. Januar 1888 ab.

Bei der weiteren Verfolgung unserer Versuche über die Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure hat sich gezeigt, dass nicht allein die verschiedene Löslichkeit der Kupfersalze, sondern auch eine verschiedene Löslichkeit der Bleisalze eine Trennung der beiden Säuren ermöglicht.

Während das Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure bei dem Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Blei zu einer Lösung des Natronsalzes der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure sofort sich abscheidet,

wird das Bleisalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure sogar von kaltem Wasser lange Zeit in Lösung gehalten.

Bei der Trennung der beiden Säuren kann man demnach z. B. in der folgenden Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflöst und die Lösung mit einer Auflösung von 13 kg salpetersaurem oder essigsaurem Blei in 30 Liter Wasser versetzt. Man lässt hierauf erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab.

Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salpetersäure abgeschieden werden, oder man setzt das Bleisalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um.

Bei dieser Trennung kann man das Verfahren in der Weise vereinfachen, dass man nur so viel Bleinitrat oder Bleiacetat zusetzt, als noch sofort oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Blei entsteht. Die von dem letzteren abfiltrirte Lösung enthält sodann das Natronsalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung der sogenannten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der sogenannten β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die im Hauptpatent Nr. 44248 benutzten Kupfersalze durch die Bleisalze ersetzt.

Nr. 45221. Cl. 22. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β-Naphtolmonosulfosäure F.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zu Nr. 42112 vom 22. September 1886. Vom 4. Juni 1887 ab.

Wendet man das im Hauptpatent geschützte Verfahren zur Erzeugung der β-Naphtolmonosulfosäure F auf das Rohgemisch der Naphtalindisulfosäuren an, wie es beim Sulfuriren von Naphtalin gewonnen wird, so erhält man die β-Naphtolmonosulfosäure F neben der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure. Die beiden Säuren lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Salze von einander trennen; von praktischer Bedeutung ist hauptsächlich die Trennung der Natronsalze.

Beispiel: 130 kg des Rohgemisches der beim Sulfuriren von Naphtalin entstehenden Disulfosäuren werden mit 35 kg Natronhydrat, 180 Liter Wasser und 40 kg Kochsalz im Autoclaven 16 Stunden auf 240 bis 270° C. erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt; sie bestehen aus schwefligsaurem Natron und dem basischen Natronsalz der Schäffer'schen Säure; die alkalische Mutterlauge enthält hauptsächlich das basische Natronsalz der Naphtolmonosulfosäure F; man säuert an und erhält durch Fällen mit Kochsalz das β-naphtol-F-monosulfosaure Natron. Oder es wird

das wie oben erhaltene Reactionsproduct in 500 Liter Wasser gelöst, die schweflige Säure durch Salzsäure ausgetrieben und die kochende Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt. Nach kurzem Stehen filtrirt man die siedende Lösung. Hierbei bleibt das Natronsalz der Schäffer'schen Säure fast vollständig zurück, während nach dem Erkalten aus dem Filtrat β-naphtol-F-monosulfosaures Natron krystallisirt.

Patentanspruch: Ersatz der α-Naphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 42112 durch das beim Sulfuriren des Naphtalins entstehende Gemisch von Naphtalindisulfosäuren und Trennung der beim Verschmelzen dieses Gemisches mit Natronhydrat entstehenden β-Naphtolsulfosäuren durch fractionirte Fällung der basischen oder neutralen Natronsalze.

Nr. 45549. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines Naphtylendiamins.

Ewer und Pick in Berlin.

Vom 4. November 1887 ab.

Es ist von den Erfindern beobachtet worden, dass sich die Dioxynaphtaline durch Erhitzen mit Ammoniak oder Ammoniak entbindenden Mitteln leicht in die entsprechenden Naphtylendiamine überführen lassen.

Zur Darstellung eines Naphtylendiamins aus dem α-α-Dioxynaphtalin, erhalten aus der sogenannten Armstrong'schen α-α-Naphtalindisulfosäure, verfährt man wie folgt:

Man erhitzt 1 Thl. α-α-Dioxynaphtalin mit 5 Thln. bei —10° gesättigter bezw. mit 10 Thln. käuflicher Ammoniaklösung im Druckgefäss anfänglich auf 150 bis 180° und schliesslich auf 250 bis 300°. Nach ca. acht- bis zehnstündiger Einwirkungsdauer ist das Dioxynaphtalin in das entsprechende Naphtylendiamin übergeführt. Beim Oeffnen des Druckgefässes findet sich das Naphtylendiamin zum grössten Theil in feinen Nadeln auskrystallisirt. Das entstandene Naphtylendiamin sublimirt in weissen Nadeln, welche bei 188 bis 190° schmelzen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Naphtylendiamin erhält man eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen werthvolle Farbstoffe ergiebt.

In nebenstehender Tabelle sind die Eigenschaften des aus dem α_1-α_3-Dioxynaphtalin erhaltenen Naphtylendiamins und diejenigen seiner Derivate mit den Isomeren verglichen. Es ergiebt sich daraus, dass das so erzeugte Naphtylendiamin identisch ist mit demjenigen Naphtylendiamin, welches durch Reduction des α-Dinitronaphtalins entsteht (Zinin, Ann. 52, 361). Charakteristisch ist der gleiche Schmelzpunkt, das Verhalten gegen Eisenchlorid, sowie die Nüance der Azofarbstoffe, welche Baumwolle direct anfärben.

Stellung der Amidogruppen	$\alpha_1 \alpha_2$	$\alpha_1 \alpha_3$	$\alpha_1 \alpha_4$	$\alpha_1 \beta_1$	
Literatur	Perkin, Ann. **137**, 359, Liebermann und Dittler, Ber. **6**, 945, Griess, Ber. **15**, 2192	Zinin, Ann. **85**, 328, de Aguiar, Ber. **3**, 27, Ber. **7**, 306, Ladenburg, Ber. **11**, 1651, Griess, Ber. **15**, 2192	de Aguiar, Ber. **3**, 27, Ber. **5**, 306, Atterberg, Ber. **10**, 550, Ladenburg, Ber. **11**, 1651, Griess, Ber. **15**, 2192	Griess, Ber. **15**, 2192, Lawson, Ber. **18**, 800 u. 2425. Koreff, Ber. **19**, 179, Lellmann und Remy, Ber. **19**, 801	
Darstellungsweise	aus α-Nitronaphtylamin, durch Reduction, aus Azoverbindungen des α-Naphtylamins	aus α-Dinitronaphtalin	aus β-Dinitronaphtalin	durch Reduction aus Azoverbindungen des β-Naphtylamins	aus α_1-α_3-Dioxynaphtalin
Krystallform	Blättchen	Nadeln	Nadeln	Blättchen	Nadeln
Schmelzpunkt	120°	189,5°	66,5°	98°	189°
Chlorhydrat	Blättchen	Nadeln (?)	—	Blättchen	Blättchen
Sulfat	—	Nadeln	—	Blättchen	Nadeln
Verhalten des Chlorhydrats gegen Eisenchlorid	grüne Färbung	grüne Färbung, dann blauer Niederschlag	kastanienbrauner Niederschlag	grün, dann gelbe Färbung, zuletzt brauner Niederschlag	blaue Färbung, dann Niederschlag
Verhalten gegen salpetrige Säure	lösliche Tetrazoverbindung	lösliche Tetrazoverbindung	zinnoberrother Niederschlag	—	lösliche Tetrazoverbindung
Verhalten der Azofarbstoffe gegen ungeb. Baumwolle	tingiren nicht	tingiren	—	—	tingiren

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Naphtylendiamins durch Erhitzen des α-α-Dioxynaphtalins aus der sogenannten Armstrong'schen α-α-Naphtalindisulfosäure mit Ammoniak oder Ammoniak entbindenden Mitteln auf Temperaturen von 150 bis 300°.

Nr. 45776. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtoldisulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 16. März 1888 ab.

Wird die aus Naphtalin und Schwefelsäuremonochlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte rohe Naphtalindisulfosäure nitrirt, so entstehen zwei isomere Nitronaphtalindisulfosäuren. Durch Reduction des Gemisches derselben bildet sich ein Gemenge von zwei isomeren Amidonaphtalindisulfosäuren, welches sich durch Ueberführung der letzteren in die Natronsalze und Krystallisation dieser Salze aus Wasser trennen lässt.

Die das schwerer lösliche, auskrystallisirende Salz bildende Säure ist identisch mit der nach Patent Nr. 40571 herstellbaren Naphtylamindisulfosäure, welche in der Patentschrift Nr. 43125 als α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure bezeichnet worden ist.

Diejenige Säure, deren neutrales Natronsalz in Lösung bleibt, ist eine neue Amidonaphtalindisulfosäure. Während nun die in der Patentschrift Nr. 40571 beschriebene Säure bei Ersatz der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe die sogenannte Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure liefert, geht die neue Amidonaphtalindisulfosäure bei derselben Reaction in eine neue Naphtoldisulfosäure über.

Zur Darstellung derselben verfährt man in folgender Weise:

20 kg Naphtalin werden unter Umrühren und Kühlung allmählich mit 100 kg rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt versetzt, wobei das Naphtalin sich nach und nach auflöst. In diese Lösung, welche gut mit Eis gekühlt sein muss, lässt man sodann unter sorgfältigem Umrühren 14 kg starke Salpetersäure (45° B.) einlaufen. Nach Beendigung der Reaction wird das erhaltene Product in 1000 Liter Wasser eingetragen und mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Die von Gyps abfiltrirte Lösung des Kalksalzes der Nitronaphtalindisulfosäuren wird hierauf etwas eingedampft und alsdann mit Schwefelsäure und Eisen reducirt. Sobald die Reduction erfolgt ist, wird zur Entfernung des Eisens Kalkmilch hinzugefügt, wobei die Kalksalze der Amidonaphtalindisulfosäuren in Lösung gehen.

Man filtrirt und setzt die im Filtrat befindlichen Kalksalze mit Soda in die Natronsalze um und dampft diese bis zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das neutrale Natronsalz der in der Patentschrift Nr. 40571 erwähnten Amidonaphtalindisulfosäure aus.

Nach dem Abfiltriren der letzteren versetzt man die Lösung mit überschüssiger Salzsäure, worauf sich das saure Natronsalz der neuen Naphtylamindisulfosäure abscheidet.

Um dasselbe in reinem Zustande herzustellen, wird es in 5 Thln. heissem Wasser gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält es beim Erkalten in langen prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3H + H_2O;\\SO_3Na\end{cases}$$

durch Destillation mit Kalk wird es unter Abspaltung von α-Naphtylamin zerlegt.

Zur Umwandlung der neuen α-Amidonaphtalindisulfosäure in die entsprechende α-Naphtoldisulfosäure wird die erstere zunächst in ihre Diazoverbindung übergeführt, welche sich hierbei in schwer löslichen farblosen Nadeln abscheidet. Nach dem Abfiltriren und Abpressen werden diese mit Wasser angeschlämmt und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gekocht. Nachdem die Ueberführung beendet ist, neutralisirt man mit Kalk, filtrirt den Gyps ab und setzt das in Lösung befindliche Kalksalz der neuen Naphtoldisulfosäure mit Soda um. Die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung des Natronsalzes wird hierauf zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz in langen farblosen Prismen ab, zum Unterschiede von der Schöllkopf'schen α-Naphtoldisulfosäure, deren Natronsalz in Blättern krystallisirt.

Das letztere enthält 1 Molecül Krystallwasser, während das entsprechende Salz der neuen Säure mit 6 Molecülen Wasser krystallisirt.

Charakteristisch ist auch das Verhalten der neuen α-Naphtoldisulfosäure gegen Salpetersäure. Während nämlich die Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure hierdurch beim Erwärmen in das schwer lösliche, sich abscheidende Brillantgelb glatt übergeht, wird aus der neuen Säure durch Salpetersäure keine Abscheidung erhalten, sondern die Säure wird mit Leichtigkeit in Oxydationsproducte umgewandelt.

Die neue Säure unterscheidet sich aber auch bezüglich ihres Verhaltens gegen Salpetersäure von der dritten bis jetzt bekannten α-Naphtoldisulfosäure, deren Darstellung in der Patentschrift Nr. 32291 angegeben ist. Letztere, welche wahrscheinlich ein Gemenge von zwei isomeren Verbindungen ist, liefert nämlich mit Salpetersäure ein Gemenge von Dinitronaphtol und Dinitronaphtolsulfosäure der Patentschrift Nr. 10785.

Ferner unterscheidet sich die neue α-Naphtoldisulfosäure von den isomeren Säuren der Patentschriften Nr. 32291 und 40571 sehr erheblich dadurch, dass sie mit Diazobenzol und Diazonaphtalin Farbstoffe bildet, deren Reactionen von denen der isomeren Farbstoffe abweichend sind. Dieses Verhalten geht aus folgender Tabelle hervor:

mit	Lösung des Farbstoffes, der Säure aus α-Naphtol	Lösung des Farbstoffes der Säure der Patentschrift Nr. 40571	Lösung des Farbstoffes der neuen Säure
Diazobenzol	alkalisch: orange, mit Essigsäure: roth	alkalisch: roth, mit Essigsäure: gelber	alkalisch: orange, mit Essigsäure: keine Veränderung
Diazonaphtalin	alkalisch: roth, mit Essigsäure: braun	alkalisch: blauroth, mit Essigsäure: blauroth	alkalisch: blauroth, mit Essigsäure: blauroth

Die neue Naphtoldisulfosäure ist ferner dadurch charakterisirt, dass sie mit Tetrazoverbindungen des Diphenyls, Ditolyls, Stilbens u. s. w. Farbstoffe liefert, welche direct Baumwolle im Seifenbade färben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen α-Naphtoldisulfosäure durch Nitriren der aus Naphtalin und Schwefelsäuremonochlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure erhaltenen rohen Naphtalindisulfosäure, Reduction der dabei entstehenden beiden isomeren Nitronaphtalindisulfosäuren, Trennung der Amidosäuren durch Natronsalze und Umwandlung der das leicht lösliche Natronsalz bildenden Säure in die Naphtoldisulfosäure.

Nr. 45788. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Naphtylendiaminen.

Ewer und Pick in Berlin.

Zusatz zu Nr. 45549 vom 4. November 1887.

Wie bereits in der Patentschrift Nr. 45549, betreffend die Darstellung eines α-α-Naphtylendiamins, ausgeführt worden ist, lassen sich sämmtliche Dioxynaphtaline durch Erhitzen mit Ammoniak bezw. Ammoniak entbindenden Mitteln leichter als die Monooxyderivate des Naphtalins in die entsprechenden Amidoderivate überführen. Alle so entstehenden Naphtylendiamine sind von sehr wesentlichem technischem Interesse, da aus denselben Azofarbstoffe erzeugt werden können, welche ungebeizte Baumwolle direct anfärben. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich von den bekannten Benzidinderivaten durch ihre Unempfindlichkeit gegen Säuren.

Es wurden Naphtylendiamine dargestellt:

1. aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz bezw. aus der entsprechenden Naphtolsulfosäure;

2. aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz bezw. aus der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure.
3. aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der β-Naphtalindisulfosäure bezw. der entsprechenden Naphtolsulfosäure (Patent Nr. 45 229).

Zur Gewinnung dieser Naphtylendiamine wird in der Weise verfahren, dass die entsprechenden Dioxynaphtaline mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen in Druckgefässen auf Temperaturen von 150 bis 300° erhitzt werden.

Nach einigen Stunden findet sich beim Oeffnen das entstandene Naphtylendiamin auskrystallisirt vor. Die salzsauren Salze der drei neuen Naphtylendiamine sind in Wasser leicht löslich und lassen sich durch Behandeln mit salpetriger Säure leicht in Tetrazoverbindungen überführen.

Das der α-Naphtalindisulfosäure entsprechende Naphtylendiamin schmilzt bei 161°.

Das der β-Naphtalindisulfosäure entsprechende $\beta_1\,\beta_3$-Naphtylendiamin schmilzt bei 216 bis 218°.

Das der α-β-Naphtalindisulfosäure entsprechende Naphtylendiamin erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Besonders leicht sind die isomeren drei Naphtylendiamine durch die aus den Tetrazoverbindungen derselben entstehenden Azofarbstoffe zu unterscheiden. Durchweg erhält man durch Combination der Tetrazoverbindung desjenigen Naphtylendiamins, welches bezüglich der Stellung der Amidogruppen der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz bezw. der β-Naphtolsulfosäure von Schäffer entspricht, mit Phenolen und Aminen die blauesten bezw. die röthesten Nüancen.

Es ist diesem Naphtylendiamin die Constitution

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2\,(\beta_1) \\ NH_2\,(\beta_3) \end{cases}$$

zuzuschreiben.

Bezüglich der Nüancen der erzielten Azofarbstoffe folgt diesem in der Farbenscala das bekannte α_1-α_3-Naphtylendiamin (De Aguiar, Ber. 3, 27; Zinin, Ann. 85, 328, Patent Nr. 45 549). Die aus diesem entstehenden Azofarbstoffe sind bereits wesentlich violetter bezw. gelber, als die aus dem Vorgenannten erhaltenen.

Noch violettere bezw. gelbere Nüancen erzielt man durch Combination der Tetrazoverbindung desjenigen Naphtylendiamins, welches der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz bezw. der β-Naphtolsulfosäure des Patentes Nr. 42 112 entspricht.

Nach dem bisher vorliegenden wissenschaftlichen Material ist dasselbe als β_1-β_4-Naphtylendiamin zu bezeichnen.

Diejenigen Azofarbstoffe, welche aus dem α-β-Naphtylendiamin, entsprechend dem α-β-Dioxynaphtalin des Patentes Nr. 45229, entstehen, unterscheiden sich sehr wesentlich durch den ihnen fast durchweg eigenthümlich braunen Ton.

Was die anderen bereits früher bekannten Naphtylendiamine betrifft, so lassen sich aus denselben entweder überhaupt keine Tetrazoverbindungen erhalten oder die entsprechenden Azofarbstoffe besitzen nicht das Vermögen, direct die Baumwolle anzufärben.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer Naphtylendiamine in der durch das Hauptpatent (Nr. 45549) geschützten Weise durch Erhitzen der nachstehend bezeichneten Dioxynaphtaline mit Ammoniak bezw. Ammoniaksalzen:

a. des Dioxynaphtalins, entstehend aus der sogenannten α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz bezw. aus der entsprechenden Naphtolmonosulfosäure;

b. des Dioxynaphtalins, entstehend aus der sogenannten β-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz bezw. aus der entsprechenden Naphtolmonosulfosäure;

c. des Dioxynaphtalins, entstehend aus der α-β-Naphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 45229.

Nr. 45940. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung von Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure.

Georg Carl Zimmer in Mannheim.
(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Vom 17. Mai 1888 ab.

Phenyl-β-naphtylamin wird durch Schwefelsäure bei 100° in Trisulfosäure verwandelt (Streiff, Ann. d. Chem. **209**, 160). Die Bildung einer Monosulfosäure in glattem Process wird bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure weder durch Reduction der Temperatur noch der Säuremenge erreicht. Während bei höherem Erhitzen (Back-Verfahren) eine tiefergreifende Zersetzung stattfindet, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 75 bis 125° stets ein Gemenge von Sulfosäuren. Die unten beschriebene Monosulfosäure ist in demselben in wechselnden Mengen enthalten, lässt sich jedoch nur durch umständliche Verfahren rein erhalten.

Erfinder hat gefunden, dass bei Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Säure auf Phenyl-β-naphtylamin bei niederer Temperatur vorwiegend (90 bis 95 Proc.) eine einheitliche Monosulfosäure entsteht.

Man erhitzt z. B. 1 Thl. Phenylnaphtylamin (Merz und Weith, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1300) mit 3 bis 4 Thln. Säure genannter Concentration kurze Zeit auf ca. 25 bis 45°. Nach beendeter Sulfurirung wird das Reactionsproduct auf Eis gegossen, und die ausgeschiedene und von der Lauge getrennte Sulfosäure in bekannter Weise in Salze übergeführt.

Das Natronsalz ist in 5 bis 6 Thln. siedenden Wassers löslich und krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die 2 Molecüle Krystallwasser enthalten. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (ca. 3 Proc.). Durch Kochsalz wird dasselbe aus seiner wässerigen Lösung ausgefällt; auch die Gegenwart von freien Alkalien oder Soda beeinträchtigt die Löslichkeit. Von Sprit (85 bis 90° Tr.) wird das Natronsalz völlig gelöst. Die spirituöse Lösung zeigt eine charakteristische lasurblaue Fluorescenz.

Durch Baryt-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden aus der Lösung des Natronsalzes die entsprechenden Verbindungen der Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure niedergeschlagen.

Die freie Sulfosäure fällt beim Ansäuern einer concentrirten heissen Lösung des Natronsalzes als krystallinischer sandiger Niederschlag; sie ist in Wasser etwas löslich und kann durch Umkrystallisiren in feinen Krystallen erhalten werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Monosulfosäure des Phenyl-β-Naphtylamins, deren Natriumsalz mit 2 Molecülen Wasser krystallisirt und in Spiritus löslich ist, durch kurzdauernde Einwirkung von 3 bis 4 Thln. Schwefelsäurehydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure auf 1 Thl. Phenyl-β-naphtylamin bei 25 bis 45° C.

Nr. 46 307. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol-α-monosulfosäure aus Naphthionsäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 16. August 1888 ab.

Es hat sich gezeigt, dass die Amidogruppe der Naphthionsäure durch Behandlung mit Alkali bei hoher Temperatur durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

$$C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]\,SO_3Na\\ [\alpha]\,NH_2\end{cases} + NaOH$$
$$= C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]\,SO_3Na\\ [\alpha]\,ONa\end{cases} + NH_3.$$

Diese Umwandlung kann durch Schmelzen eines Salzes der Naphthionsäure oder durch Erhitzen des betreffenden Salzes mit Alkalilauge unter Druck geschehen.

Beispiel: 100 kg krystallisirtes Naphthionsalz und 100 kg Natronlauge von 50 Proc. Na OH werden im Autoclaven 8 bis 10 Stunden auf 240 bis 260° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten wird die stark nach Ammoniak riechende Krystallmasse in 750 Liter heissem Wasser gelöst, das Ammoniak durch Kochen vertrieben und die alkalische Lösung des α-naphtolsulfosauren Natriums mit Salzsäure neutralisirt.

Die Lösung kann nun entweder direct zur Farbstofffabrikation benutzt werden, oder es wird durch Sättigen mit Kochsalz das in Salzlösung schwer lösliche saure Natriumsalz der α-Naphtolsulfosäure in weissen krystallinischen Massen abgeschieden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol-α-sulfosäure aus Naphthionsäure durch Schmelzen der Salze der letzteren mit Alkali oder durch Erhitzen dieser Salze mit Alkalilauge unter Druck bei Temperaturen über 200°.

Nr. 47816. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von β-δ-Amidonaphtol.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz).

Vom 15. December 1888 ab.

1 kg gut getrocknetes β-naphtylamin-δ-monosulfosaures Natron wird nach und nach in ein auf 260° erhitztes Gemisch von 2 kg Aetznatron in 2 Liter Wasser eingetragen und während 2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 260 bis 300° verschmolzen. Die Schmelze wird hierauf gepulvert und in 7 Liter heissem Wasser gelöst. Man neutralisirt die stark alkalische Lösung zum Theil durch Zusatz von Salzsäure und filtrirt die ausgeschiedenen Verunreinigungen ab. Im Filtrat ist das neue Amidonaphtol in Form des Natronsalzes vorhanden. Man säuert hierauf mit Salzsäure an, filtrirt von in geringer Menge sich ausscheidenden schwarzen Flocken ab und fällt das eingedampfte Filtrat mit Sodalösung.

Das β-α-Amidonaphtol scheidet sich hierbei in Form einer grauweissen Masse ab.

Dasselbe löst sich leicht in verdünnten kaustischen Alkalien und Säuren auf. In Wasser löst es sich schwierig, leicht dagegen in Aether und Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt es in weissen, concentrisch gruppirten Nädelchen. Bei 200° sintert es zusammen und sublimirt bei dieser Temperatur unter Zersetzung.

Das β-δ-Amidonaphtol wird zur Darstellung von Farbstoffen verwendet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β-δ-Amidonaphtol, darin bestehend, dass in dem durch Patent Nr. 44792 geschützten Verfahren an Stelle der in Anspruch I. genannten m-Amidobenzolsulfosäure die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure mit Aetzalkalien bei 260 bis 300° verschmolzen wird.

Nr. 49448. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α-Amidonaphtol aus der Naphtalindisulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 13. Februar 1889 ab.

In dem Patent Nr. 46307 findet sich die Angabe, dass beim Erhitzen von Naphthionsäure mit Alkalien die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird und eine Naphtolsulfosäure entsteht. Bei der Uebertragung dieses Verfahrens auf die Isomeren der Naphthionsäure wurde beobachtet, dass die Reaction keine allgemeine ist, sondern dass der Verlauf derselben von der Constitution der Amidonaphtalinsulfosäure abhängt. Während nämlich bei der Naphthionsäure sich die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht, findet in anderen Fällen ein Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe statt. Im letzteren Falle entstehen daher nicht Naphtolsulfosäuren, sondern Amidonaphtole. Dies tritt z. B. bei der Laurent'schen Amidonaphtalinsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure) ein. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,NH_2\\(5)\,SO_3Na\end{cases} + NaOH$$
$$= C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,NH_2\\(5)\,OH\end{cases} + SO_3Na_5.$$

Das neue Amido-α-naphtol unterscheidet sich von den beiden bisher bekannten isomeren Verbindungen in folgender sehr charakteristischer Weise (s. Tabelle a. f. S.):

Beispiel: 6 kg naphtalidinsulfosaures Natrium, 6 kg Aetznatron und 4 Liter Wasser werden im Autoclaven 8 bis 10 Stunden auf 240 bis 250° C. unter Druck erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann unter möglichstem Abschluss der Luft in überschüssige verdünnte Salzsäure eingetragen.

Die Hauptmenge des Amidonaphtols scheidet sich dabei in Form des salzsauren Salzes in weissen krystallinischen Massen aus. Man filtrirt ab und fällt aus der Mutterlauge durch Neutralisiren mit Soda das in Lösung gegangene Chlorhydrat als Base aus.

	β-Amido-α-naphtol (o-Amidonaphtol) $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,OH\\(2)\,NH_2\end{cases}$	α-Amido-α-naphtol (p-Amidonaphtol) $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,OH\\(4)\,NH_2\end{cases}$	α_1-α_3-Amidonaphtol (aus Laurent'scher Säure) $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\,OH\\(5)\,NH_2\end{cases}$
Liefert mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure	β-Naphtochinon	α-Naphtochinon	weder α- noch β-Naphtochinon, sondern braunschwarzen Niederschlag
Liefert beim Schütteln der ammoniakalischen Lösung mit Luft	grüne Färbung; an der Oberfläche scheiden sich violette, metallglänzende Häutchen des Imidooxynaphtalins aus	schmutzig grüne, bald in Gelb übergehende Färbung	schwach rothviolett gefärbte Lösung, die sich nicht merklich beim Stehen verändert
Liefert mit salpetriger Säure	Ausscheidung eines Harzes	eine Lösung	intensiv orangegelbe Lösung
Diazonaphtalinsulfosäure liefert	keinen Farbstoff	keinen Farbstoff	einen kornblumenblauen Farbstoff

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei Gegenwart etwas überschüssiger Salzsäure lässt sich das salzsaure Amidonaphtol leicht reinigen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Amido-α-naphtol durch Erhitzen von Laurent'scher α-Naphtylaminsulfosäure mit Alkalien.

Nr. 49857. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amido-β-naphtol- und α-β-Dioxynaphtalindisulfosäuren.

Dr. Otto N. Witt in Westend-Charlottenburg.
(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Vom 13. Januar 1889 ab.

Sulfosäuren des benachbarten α-β-Dioxynaphtalins (β-Hydronaphtochinons) sind bis jetzt nicht bekannt gewesen. Disulfosäuren dieses Körpers lassen sich auf nachfolgende Weise leicht und glatt gewinnen.

Wenn man die aus einer der beiden bekannten Disulfosäuren R und G des β-Naphtols oder aus einem Gemisch derselben mit Hülfe beliebiger Diazoverbindungen in bekannter Weise hergestellten Azofarbstoffe mittelst saurer Zinnchlorürlösung reducirt, so erhält man

eine farblose Lösung, welche neben dem zur Diazotirung benutzten, bei der Reduction regenerirten Amin das saure Natriumsalz einer Amido-β-naphtoldisulfosäure enthält, welches aus dieser Lösung durch Zusatz von Kochsalz in krystallisirter Form abgeschieden werden kann.

Beispiel: 40 kg des unter dem Namen „Orange G" im Handel bekannten Natriumsalzes der Anilin-azo-β-naphtoldisulfosäure werden in 250 Liter siedenden Wassers gelöst. Zu dieser Lösung fügt man die warme Auflösung von 45 kg Zinnchlorür in 50 Liter Salzsäure (spec. Gew. 1,19), worauf alsbald völlige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Löst man in der erhaltenen farblosen Lösung 60 kg Kochsalz auf, so scheidet sich alsbald das saure Natriumsalz der Amidonaphtoldisulfosäure

$$C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases}$$

in weissen Krystallen ab, welche gesammelt und getrocknet werden können.

Dieses Salz erleidet, wenn man es in siedendem Wasser auflöst und die Lösung kurze Zeit im Sieden erhält, eine moleculare Umlagerung, welche durch nachfolgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases} + H_2O = C_{10}H_4\begin{cases}OH\\OH\\SO_3NH_4\\SO_3Na\end{cases},$$

d. h. das saure Natriumsalz der Amido-β-naphtoldisulfosäure verwandelt sich unter Wasseraufnahme in das neutrale Natriumammoniumsalz der entsprechenden Dioxynaphtalindisulfosäure, und zwar treten sämmtliche beschriebenen Erscheinungen in ganz gleicher Weise ein, ob nun ein Derivat der einen oder der anderen der beiden bekannten Naphtoldisulfosäuren oder ein Gemisch beider als Ausgangsproduct zur Anwendung kam.

Die entstandenen Disulfosäuren des Dioxynaphtalins sind ausserordentlich leicht löslich. Behufs ihrer Verwendung ist eine Abscheidung gar nicht erforderlich, sondern die durch Aufkochen der Amidonaphtolverbindung mit Wasser erhaltene Lösung kann direct benutzt werden. Diese Benutzung gründet sich darauf, dass diese Lösung fast in allen Eigenschaften einer Auflösung von Tannin entspricht und sich in Folge dessen zu allen Anwendungen eignet, für welche bisher Tannin benutzt wurde. Sie fällt z. B. eine mit Essigsäure leicht angesäuerte Leimlösung und lässt sich daher zum Gerben thierischer Häute benutzen.

Sie fällt ferner die Auflösungen aller basischen Anilinfarbstoffe und kann daher in der Färberei und namentlich im Baumwolldruck statt des Tannins als Beize angewendet werden. Aus diesem Grunde sollen die Disulfosäuren des α-β-Dioxynaphtalins als „Naphtotannine" bezeichnet werden.

Patentansprüche:

1. Die Bereitung der sauren Natriumsalze der Amido-β-naphtoldisulfosäuren durch Reduction der entsprechenden Azofarbstoffe (Orange G, Ponceau 2 G, Orange III, Ponceau GT, Ponceau RT, Ponceau G, Scharlach H, Ponceau 2 R, Ponceau 3 R, Phenetolroth, Coccinin B, Kresolroth, Krystallponceau, Echtroth B, Bordeaux G und B, Thiorubin, Neucoccin, Echtroth D, Benzidinblau) mit saurer Zinnchlorürlösung und Abscheidung des gebildeten Productes mit Kochsalz.
2. Die Herstellung von Salzen der Disulfosäuren des α-β-Dioxynaphtalins durch Kochen der in Anspruch 1. erwähnten sauren Natriumsalze mit Wasser.

Nr. 50077. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Thionaphtolsulfosäuren.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 5. Febraur 1889 ab.

Schwefel lässt sich leicht in die Sulfosäuren des α- und β-Naphtols einführen. Je nach den Bedingungen, unter welchen man arbeitet, erhält man verschiedene Producte.

Behandelt man wässerige Lösungen von Schwefelalkalien bei höherer Temperatur unter Druck mit den Salzen der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure, so entsteht eine Verbindung, welche als Thionaphtolsulfosäure A bezeichnet werden soll. Davon vollständig verschieden ist eine Substanz, Thionaphtolsulfosäure B genannt, welche entsteht, wenn alkalische Lösungen von Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure mit Schwefel gekocht werden.

Thionaphtolsulfosäure A.

9 kg Schwefel werden mit 7 kg Aetznatron und 40 kg Wasser bis zur Lösung gekocht. Letztere wird sodann im Autoclaven mit 36 kg des sauren Natronsalzes der Schäffer'schen Säure 12 Stunden auf ca. 200° erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann in 500 Liter heissem Wasser gelöst und angesäuert, hierauf die Lösung von geringen Mengen

ausgeschiedenen Schwefels abfiltrirt und mit festem Kochsalz versetzt, wobei sich das Natronsalz der Thiosulfosäure in Form ockergelber, krystallinischer Flocken abscheidet.

Das so erhaltene Natronsalz der Thionaphtolsulfosäure A ist leicht in Wasser löslich. Aus dieser Lösung wird es durch Kochsalz in gelben Flocken abgeschieden. Es löst sich auch in heissem Alkohol und wird daraus beim Erkalten als eine feurig rothgelbe amorphe Masse erhalten. Salpetrige Säure wirkt zum Unterschied von der Schäffer'schen Säure nicht darauf ein. Diazoverbindungen liefern mit der neuen Säure Farbstoffe, welche sich wesentlich von den Farbstoffen aus der Schäffer'schen Säure unterscheiden, indem sie viel blauere und braunere Nüancen liefern.

Thionaphtolsulfosäure B.

5,5 kg des sauren Natronsalzes der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure werden in 15 kg Wasser gelöst und mit 4,8 kg Natronlauge von 40° B. zum Kochen erhitzt. In die siedende Flüssigkeit trägt man nach und nach 3,4 kg fein gepulverten Schwefel unter Umrühren ein. Der Schwefel löst sich ziemlich rasch auf. Man erhält das Gemenge noch eine Zeit lang im Sieden, setzt dann Wasser zu, lässt erkalten und filtrirt den etwa abgeschiedenen Schwefel ab. Die Lösung säuert man mit Salzsäure an, kocht, filtrirt von dem abgeschiedenen Schwefel ab und versetzt das Filtrat mit Kochsalz, wobei sich das Natronsalz der neuen Thiosulfosäure nach dem Erkalten als weisslichgelbe Masse abscheidet. Dasselbe wird durch Wiederauflösen in Wasser und Versetzen mit Kochsalz gereinigt.

Das so erhaltene Natronsalz der Thionaphtolsulfosäure B ist sehr leicht in Wasser löslich.

Die mit Diazoverbindungen daraus erhaltenen Farbstoffe sind nicht allein gelber als die entsprechenden Verbindungen aus der Thionaphtolsulfosäure A, sondern auch gelber als die analogen Azofarbstoffe aus der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure (s. Tabelle a. f. S.).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thiosulfosäure, genannt Thionaphtolsulfosäure A, darin bestehend, dass Salze der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure unter Druck mit Schwefelalkalien erhitzt werden.

2. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thiosulfosäure, genannt Thionaphtolsulfosäure B, darin bestehend, dass alkalische Lösungen der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure mit Schwefel gekocht werden.

Charakteristisches Verhalten der Thio-β-naphtolsulfosäuren A u. B und der β-Naphtolsulfosäure von Schäffer.

	Schäffer'sche Säure	Thio-β-naphtol-sulfosäure A.	Thio-β-naphtol-sulfosäure B.
1. Löslichkeit der Natronsalze in Wasser	In Wasser klar und farblos löslich	In Wasser mit gelbbrauner Farbe trübe löslich	In Wasser mit schwach gelber Farbe fast klar löslich
2. Verhalten der Natronsalze gegen conc. Salzsäure	In einer wässerigen Lösung des Natronsalzes 1 : 40 bringt das gleiche Volumen conc. Salzsäure keinen Niederschlag hervor	In einer wässerigen Lösung des Natronsalzes 1 : 40 wird durch das gleiche Volumen conc. Salzsäure ein brauner flockiger Niederschlag hervorgebracht	In einer wässerigen Lösung des Natronsalzes 1 : 40 wird durch das gleiche Volumen conc. Salzsäure keine Fällung hervorgerufen
3. Verhalten der Natronsalze gegen essigsaures Natrium und essigsaures Blei	Setzt man essigsaures Natron zu der Lösung des Natronsalzes und hierauf eine Lösung von essigsaurem Blei, so fällt bereits in der Kälte ein schwer sich absetzender Niederschlag aus, der beim Kochen dicht wird	Fügt man zur Lösung des Natronsalzes in Wasser (1 : 40) eine Lösung von essigsaurem Natrium und hierauf einige Tropfen von essigsaurer Bleilösung (1 : 10) (grosserUeberschuss salzt aus), so findet keine Fällung statt; beim Erwärmen tritt eine nur sehr geringe Trübung ein	Essigsaures Natron bringt beim vorsichtigen Zusatz zur Lösung des Natronsalzes einen geringen, im Ueberschuss sich lösenden Niederschlag hervor. Wenige Tropfen essigsaurer Bleilösung erzeugen in der Kälte keinen Niederschlag; beim Erwärmen dieser Lösung fällt ein gelblicher flockiger Niederschlag aus
4. Verhalten der Natronsalze gegenQuecksilberchlorid	Kein Niederschlag, weder in der Kälte, noch in der Wärme	Weder in der Kälte, noch beim Erwärmen tritt Niederschlag ein	Fügt man zur Lösung des Natronsalzes (1 : 40) etwas Quecksilberchloridlösung, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag; beim Kochen fällt ein gelblicher amorpher Niederschlag aus
5. Verhalten der Baryumsalze gegen verdünnten Alkohol	In einer verdünnten wässerigen Lösung des Baryumsalzes erzeugt Alkohol keinen Niederschlag	Alkohol fällt aus der verdünnten Lösung des Baryumsalzes einen gelben Niederschlag	Die verdünnte Lösung des Baryumsalzes wird durch Alkohol nicht gefällt

	Schäffer'sche Säure	Thio-β-naphtolsulfosäure A	Thio-β-naphtolsulfosäure B
6. Verhalten gegen salpetersaures Kupfer	Schwer lösliche silberglänzende Blättchen	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag
7. Verhalten gegen Salpetersäure	Tief rothe Färbung; bei genügender Concentration fallen bronzeglänzende Krystalle aus	Gelblich braune Färbung ohne Niederschlag	Gelbbraune Färbung ohne Niederschlag
8. Verhalten gegen salpetrige Säure	Tief braungefärbte Lösung, aus der sich bronzegefärbte Häutchen abscheiden	Gelbe Lösung ohne Ausscheidung	Orangegelbe Lösung ohne Ausscheidung

Nr. 50142. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-α-amidonaphtol.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (Schweiz).

Zusatz zu Nr. 47816 vom 15. December 1888. Vom 1. Juni 1889 ab.

10 kg Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure oder deren Natronsalz werden in ein schmelzendes Gemisch von 20 kg Aetznatron und 10 kg Wasser eingetragen und so lange bei einer Temperatur von 280 bis 290^0 verschmolzen, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Probe keine Abscheidung von unveränderter Sulfosäure ergiebt.

Die Reaction verläuft sehr glatt und ist nach ca. $^1/_2$ Stunde vollendet. Die Schmelze kann mit demselben Erfolg auch mit einer verdünnteren Lauge im Druckgefäss vorgenommen werden; die Reactionsdauer ist dann aber entsprechend zu verlängern.

Die Schmelze wird in 60 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure theilweise neutralisirt, filtrirt, das Filtrat schwach angesäuert und das Dimethyl-α-amidonaphtol mit Soda ausgefällt, abfiltrirt und getrocknet.

Wird an Stelle der Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäure die Monoäthyl- oder Diäthyl-α-naphtylaminsulfosäure verwendet, so erhält man auf analoge Weise Monoäthyl- bezw. Diäthyl-α-amidonaphtol.

Durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff oder einer Mischung von Schwefelkohlenstoff mit Ligroïn wird das Dimethyl-α-amidonaphtol in Form sechsseitiger Täfelchen vom Schmelzpunkt 112^0 erhalten. Es löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether,

Benzol und Chloroform; aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in Nadeln. Es löst sich ferner leicht in kaustischen Alkalien und Säuren auf. Das Chlorhydrat scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten alkalischen Lösung in Form sechsseitiger Täfelchen aus.

Das Product dient zur Herstellung von Farbstoffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-α-amidonaphtol, darin bestehend, dass an Stelle der im Patent Nr. 47816 angeführten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure die Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure (erhalten aus Dimethyl-α-naphtylamin und schwach rauchender Schwefelsäure) nach dem durch Patent Nr. 44792 geschützten Verfahren mit Aetzalkalien verschmolzen wird.

Nr. 50341. Cl. 22. Neuerung an dem durch die Patente Nr. 31240 und 38052 geschützen Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolcarbonsäure.

Dr. F. v. Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden.

Vom 1. Juni 1889 ab.

Die β-Naphtolcarbonsäure, deren Darstellung durch das Patent Nr. 31240 und Zusatzpatent Nr. 38052 gesichert ist, entsteht, wenn man auf die Alkalisalze des β-Naphtols unter Druck und bei 120 bis 145° C. Kohlensäure wirken lässt. Diese sehr unbeständige Säure zerfällt sehr leicht wieder in Kohlensäure und β-Naphtol; sie schmilzt bei 157° C. Steigert man aber die Temperatur bei der Operation auf 200 bis 250° C., so entsteht eine zweite sehr beständige β-Naphtolcarbonsäure, die gelb gefärbt ist, deren Schmelzpunkt bei 216° C. liegt und welche ihrer grösseren Beständigkeit wegen eine Verwendung in der Farbenindustrie gestattet.

Man kann natürlich zu dieser gelben β-Naphtolcarbonsäure auch gelangen, wenn man die Alkalisalze des sauren β-Naphtolkohlensäureesters darstellt und diese hierauf in einem Digestor in einer Kohlensäureatmosphäre auf 200 bis 250° erhitzt.

Patentanspruch: Die Abänderung der in den Patenten Nr. 31240 und 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolcarbonsäure dadurch, dass mittelst Kohlensäure auf die Alkalisalze des β-Naphtols unter Druck und bei einer Temperatur von 200 bis 250° C. zur Darstellung einer sehr beständigen β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° C. eingewirkt wird.

Nr. 50506. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure.

Dr. Otto N. Witt in Westend-Charlottenburg.
(Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)
Vom 5. April 1889 ab.

Monosulfosäuren des α-β-Dioxynaphtalins sind bisher nicht bekannt. Eine derartige Säure lässt sich aus der vom Erfinder (Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3475) beschriebenen und schon von Meldola (Journ. Chim. Soc. 1881, **1**, 47) und Griess (Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2042) beobachteten Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure auf ähnliche Weise erhalten, wie aus dem Amido-β-naphtol das α-β-Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon) gewonnen wird, nämlich durch Oxydation zu β-Naphtochinonsulfosäure und nachfolgende Reduction.

Die zur Darstellung von β-Naphtochinon aus Amido-β-naphtol von Stenhouse und Groves vom Erfinder benutzten Oxydationsmittel (Kaliumbichromat bezw. Eisenchlorid) sind zur Bereitung der β-Naphtochinon-β-monosulfosäure in praktisch hinlänglicher Weise nicht anwendbar.

Beispiel I. Oxydation mit Salpetersäure.

Zu reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 fügt man allmählich und unter Umrühren bei guter Kühlung ihr eigenes Gewicht reiner (durch Auflösen in Natriumbisulfit oder Monosulfit, Filtriren und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigter) Amido-β-naphtol-β-sulfosäure. Dieselbe löst sich unter Gelbfärbung. Die Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei goldgelber Krystalle des Ammoniaksalzes der β-Naphtochinon-β-monosulfosäure. Diese Krystalle werden abgepresst, sofort in kaltem Wasser gelöst und mit so viel einer Lösung von schwefliger Säure versetzt, dass die zunächst sich sehr dunkel färbende Lösung wieder farblos wird. Diese Lösung wird eingedampft, wobei das Ammoniaksalz der α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure in weissen, perlglänzenden Blättern sich ausscheidet.

Beispiel II. Oxydation mit Brom.

Zu 11 Gewichtstheilen reiner, mit Wasser zum Brei angeschwemmter und mit Eis versetzter Amido-β-naphtol-β-sulfosäure lässt man unter Umrühren 9 Gewichtstheile Brom hinzufliessen. Es entsteht eine klare, tiefgelbe Lösung, welche sofort bis zur völligen Entfärbung mit wässeriger schwefliger Säure versetzt und dann eingedampft wird, wobei sich ebenfalls das Ammoniaksalz der α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure ausscheidet.

Beispiel III. Oxydation mit Bleisuperoxyd.

Zu 11 Gewichtstheilen reiner, mit Wasser zum Brei angeschlemmter und mit 6 Gewichtstheilen Schwefelsäure versetzter Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure lässt man unter Kühlung 1,2 Gewichtstheile Bleisuperoxyd in feinster Vertheilung in Pastenform hinzufliessen. Die entstandene gelbe Lösung wird vom Niederschlag abgetrennt und mittelst wässeriger schwefliger Säure reducirt und in beschriebener Weise weiter behandelt.

Das nach einem der genannten oder einem ähnlichen Verfahren erhaltene Ammoniaksalz der α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure ist ein luftbeständiger, weisser Körper, welcher sich in Wasser leicht löst. Diazoverbindungen reagiren auf die Lösung unter Bildung von Azofarbstoffen.

Patentanspruch: Die Darstellung von α-β-Dioxynaphtalin-β-monosulfosäure bezw. deren Salzen durch Oxydation der Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure mittelst Salpetersäure, molecularem Chlor, Brom oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure und Reduction der entstandenen β-Naphtochinonmonosulfosäure mittelst schwefliger Säure.

Nr. 50613. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zusatz zu Nr. 50077 vom 5. Februar 1889. Vom 13. Februar 1889 ab.

Bei dem weiteren Verfolg der in der Patentschrift Nr. 50077 beschriebenen Reaction wurde eine neue Thionaphtolsulfosäure durch Erhitzen der α-Naphtolsulfosäure (aus Naphtionsäure) mit Schwefel und Alkali erhalten. Dieselbe wird als Thionaphtolsulfosäure C bezeichnet.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man in derselben Weise wie bei der Herstellung der Thionaphtolsulfosäure B, indem man nämlich 5,5 kg des Natronsalzes der α-Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure in 50 Liter Wasser auflöst, mit 4,8 kg Natronlauge von 40° B. versetzt und dieses Gemenge zum Kochen erhitzt. Man trägt sodann 2,5 kg fein gepulverten Schwefel in die siedende Flüssigkeit ein, wobei sich der Schwefel rasch auflöst. Die weitere Verarbeitung geschieht so, wie sie für die Thionaphtolsulfosäure B im Haupt-Patent angegeben ist.

Zur Charakterisirung der Thionaphtolsulfosäure C und deren Salze möge Folgendes dienen:

Die freie Säure konnte bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten werden. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und

scheiden sich auf Zusatz von Kochsalz zu deren Lösungen in Form von schleimigen, gelblich weissen Flocken aus. Das Natronsalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das für die Thionaphtolsulfosäure C charakteristische Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer stark verdünnten, schwach angesäuerten Lösung des Natriumsalzes in grauweissen Flocken aus. (Aus α-naphtolsulfosaurem Natron wird unter denselben Bedingungen kein Niederschlag erhalten.) Das Baryumsalz ist nach dem Trocknen selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich, während α-naphtolsulfosaures Baryum sich leicht in Wasser löst. Auf Zusatz von Alkalien, am besten von Ammoniak, geht jedoch das Barytsalz der Thionaphtolsulfosäure leicht mit gelber Farbe in Lösung, scheidet sich aber beim Hinzufügen einer Säure beim Erkalten wieder aus.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Zusammensetzung der Thionaphtolsulfosäure bezw. deren Salze mit Genauigkeit festzustellen, da deren Salze nicht krystallisiren und sich überdies beim versuchten Umkrystallisiren unter Abscheidung von Schwefel zersetzen. Der bei der Analyse gefundene Schwefelgehalt des Natriumsalzes entsprach dem Verhältniss von 1 Atom Schwefel auf 2 Molecüle α-Naphtolsulfosäure.

Wird die Thionaphtolsulfosäure C mit überschüssigem Alkali längere Zeit gekocht oder bei höherer Temperatur unter Druck erhitzt, so wird sie unter Abspaltung der Sulfogruppe in dasjenige Thio-α-naphtol umgewandelt, welches auch direct durch Behandeln von α-Naphtol mit Schwefel erhalten wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure, genannt Thionaphtolsulfosäure C, darin bestehend, dass man α-Naphtolsulfosäure aus Naphthionsäure mit Alkali und Schwefel erhitzt.

Nr. 51715. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Sulfo-α-oxynaphtoësäure und von Azofarbstoffen mittelst derselben.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 5. Januar 1889 ab.

Wird die nach dem Schmitt'schen Verfahren (Patent Nr. 31240) dargestellte α-Oxynaphtoësäure in 4 bis 6 Thle. gewöhnliche Schwefelsäure eingerührt und hierauf auf eine Temperatur von 60 bis 70^0 erwärmt, so geht die α-Oxynaphtoësäure in eine Sulfosäure über.

Diese Sulfooxynaphtoësäure ist in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich und kann daher durch einfaches Abfiltriren von der Hauptmenge überschüssiger Säure befreit werden; in Wasser ist sie leicht löslich.

Sie bildet ein in heissem Spiritus ziemlich leicht lösliches Natronsalz, welches aus der alkoholischen Lösung in prismatischen Krystallen anschiesst.

Im Gegensatz zur α-Oxynaphtoësäure, welche schmutzige unbrauchbare Azofarbstoffe liefert, entstehen aus der Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit Diazoverbindungen Farbstoffe, welche die grösste Aehnlichkeit mit denjenigen aus α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure besitzen.

β-Oxynaphtoësäure liess sich nicht sulfuriren; bei Einwirkung der Schwefelsäure trat sofort Kohlensäureentwicklung auf.

Sulfurirung der α-Oxynaphtoësäure.

10 kg Schmitt'scher α-Oxynaphtoësäure werden unter Umrühren in 50 kg Schwefelsäure (66°) eingetragen und das Sulfurirungsgemenge so lange bei einer Temperatur von 60 bis 70° erhalten, bis eine in Wasser gegossene und dann von der überschüssigen Säure abfiltrirte Probe sich in Wasser leicht auflöst, was in der Regel nach $^3/_4$ bis 1 Stunde der Fall ist. Hierauf giesst man die Säure in etwa das zehnfache Gewicht mit Eis versetzten Wassers, filtrirt die Schwefelsäure ab, neutralisirt den Rückstand mit Kalk und befreit die Lösung des sulfo-α-oxynaphtoësauren Kalkes durch Filtriren mittelst einer Klarpresse von Gyps. Durch Titration mit Diazobenzol lässt sich der Gehalt der Lösung an Sulfo-α-oxynaphtoësäure direct feststellen.

Darstellung von Azofarbstoffen.

I. Farbstoff aus α_1-α_2-Diazonaphtalinsulfosäure und Sulfo-α-oxynaphtoësäure.

10 kg Naphthionsäure werden in bekannter Weise diazotirt und die Diazoverbindung zu einer mit Soda stets alkalisch gehaltenen Lösung von 12,8 kg sulfo-α-oxynaphtoësaurem Natron gesetzt. Man gewinnt den entstandenen Azofarbstoff durch Zusatz von Kochsalz zum Ansatz. Er färbt Wolle im sauren Bade wie das bekannte Azorubin R.

II. Tetrazofarbstoff aus Dianisidin und Sulfo-α-oxynaphtoësäure.

Das aus 10 kg Dianisidin dargestellte Tetrazodianisol wird auf gewöhnliche Art zu einer mit Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 25,6 kg sulfo-α-oxynaphtoësaurem Natron gesetzt.

Man gewinnt den Tetrazofarbstoff durch Ausfällen mit Kochsalz; er färbt ungebeizte Baumwolle im schwach alkalischen Bade schön blau.

III. Gemischter Tetrazofarbstoff aus 1 Molecül Dianisidin, 1 Molecül Sulfo-α-oxynaphtoësäure und 1 Molecül α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure.

10 kg Dianisidin werden in Tetrazodianisol umgewandelt und zunächst zu einer Auflösung von 12,8 kg des neutralen Natronsalzes der

Sulfo-α-oxynaphtoësäure gegeben; es bildet sich dann ein Zwischenproduct, das eine freie Diazogruppe enthält; dieses lässt man zu einer mit Soda schwach alkalisch gehaltenen Lösung von α_1-α_2-Naphtolsulfosäure laufen.

Der entstandene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade blau.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure der nach Patent Nr. 31240 entstehenden α-Oxynaphtoësäure durch Einwirkung von 66grädiger englischer Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure auf die oben genannte Schmitt'sche α-Oxynaphtoësäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Löslichkeit einer Probe in kaltem Wasser.
2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen bezw. Tetrazofarbstoffen durch Combination von:
 a) 1 Molecül Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit 1 Molecül α_1-α_2-Diazonaphtalinmonosulfosäure;
 b) 2 Molecülen Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit 1 Molecül Tetrazodianisol;
 c) 1 Molecül Sulfo-α-oxynaphtoësäure mit 1 Molecül Tetrazodianisol und weitere Einwirkung des erhaltenen Zwischenproductes auf 1 Molecül α_1-α_2-Naphtolmonosulfosäure.

Nr. 52724. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Naphtosultonsulfosäure.

Ewer u. Pick in Berlin.

Vom 16. September 1888 ab.

Wie in der Patentschrift Nr. 45229 angegeben ist, erhält man durch Sulfurirung der β-Naphtalinsulfosäure bei mässigen Temperaturen eine wohlcharakterisirte α-β-Naphtalindisulfosäure. Durch Nitriren dieser neuen Disulfosäure gewinnt man eine entsprechende Nitrosulfosäure, welche als Ausgangsmaterial für die Erzeugung der Naphtylamindisulfosäure ε, sowie einer neuen Naphtosultonsulfosäure (Naphtosultonsulfosäure ε) dient.

Nitrosäure.

Zur Ausführung der Nitrirung der α-β-Naphtalindisulfosäure kann man die Salze derselben der Einwirkung von Salpetersäure aussetzen, oder aber in die direct erhaltene Sulfurirungsmasse die theoretische Menge Salpetersäure einführen.

Folgende Vorschrift hat sich praktisch bewährt:

50 kg β-naphtalinmonosulfosaures Natron trägt man in die 2,5- bis 3 fache Menge rauchender Schwefelsäure von ca. 20 Proc. Anhydridgehalt ein und beendigt die Sulfurirung auf dem Wasserbad. Hierauf werden in die auf etwa 10 bis 15° abgekühlte Masse $22^1/_2$ kg rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,40) eingetragen, wobei die Temperatur jedoch nicht über 20 bis 25° steigen darf. Die Nitrirung ist nach etwa zweistündigem Stehen als beendet anzusehen.

Die Nitrosäure kann durch Behandeln der Masse mit Kalk, Abfiltriren und Versetzen mit Soda oder Pottasche in gewöhnlicher Weise gewonnen oder auch durch Fällen der verdünnten Sulfurirungsmasse mit Kochsalz, besser noch durch Uebersättigen derselben mit Kalilauge, als Natron- oder Kalisalz isolirt werden.

Die Alkalisalze der Nitrosäuren krystallisiren gut. Das Kalisalz ist in Wasser verhältnissmässig schwer löslich; in kalter verdünnter Kalilauge ist es fast unlöslich. Es krystallisirt aus Wasser in feinen gelben Nädelchen; die gleiche Form nimmt das leichter lösliche Natronsalz bei der Krystallisation an.

Amidosäure.

Durch Behandeln dieser Nitrosäure erhält man die Naphtylamindisulfosäure ε. Zur technischen Gewinnung der Amidosäure verdünnt man die Nitrirungsmasse mit dem fünf- bis zehnfachen Volum Wasser, neutralisirt einen Theil der Schwefelsäure durch Kalkmilch, filtrirt vom Gyps ab und trägt die nöthige Menge Eisenfeilspähne oder Zinkstaub ein. Nach beendigter Reduction kann man durch Behandeln mit Kalk das Kalksalz und daraus durch Soda das Natronsalz der Naphtylamindisulfosäure erhalten. Durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser erhält man das schwer lösliche Natronsalz der Säure in weissen Nadeln.

Die freie Naphtylamindisulfosäure (erhalten aus dem Blei- oder Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff) erscheint in farblosen langen Nadeln. Das saure Kalisalz sowohl wie das saure Natronsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Letzteres krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, von denen das eine bei 100°, das zweite erst oberhalb 150° entweicht. Das Barytsalz krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen; die gleiche Krystallform zeigt das fleischfarbene Kupfersalz; beide sind in kaltem Wasser fast unlöslich. Zink- und Bleisalze sind leicht löslich. Die Naphtylamin-α-β-disulfosäure combinirt sich schwierig mit Diazo- und Tetrazoverbindungen; es tritt dabei stets eine gelinde Gasentwickelung auf. Durch salpetrige Säure lässt sie sich in gewöhnlicher Weise diazotiren; die Diazoverbindung scheidet sich in seideglänzenden feinen Nädelchen ab. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht kein Gelb.

Die Säure ist indentisch mit der α-Naphtylamindisulfosäure ε des Patentes Nr. 45776.

Naphtosultonsulfosäure ε.

Wird die Diazoverbindung der Naphtylamin-$\alpha\beta$-disulfosäure bei Gegenwart von wenig freier Säure (Schwefelsäure) mit Wasser gekocht, so entsteht unter Stickstoffentwickelung die entsprechende Naphtosultonsulfosäure ε.

Zu ihrer Gewinnung löst man 36 kg saures Natronsalz der Amidosäure in 500 Liter Wasser, die 4 bis 5 kg Aetznatron enthalten, in der Kälte auf, fügt 20 kg concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren hinzu und lässt in den abgekühlten Brei eine Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 75 Liter Wasser langsam einlaufen. Nach beendigter Diazotirung erhitzt man zum Sieden und erhält so lange im Kochen, als noch Stickstoff entweicht.

Beim Erkalten der Lösung erhält man das Natronsalz der neuen Naphtosultonsulfosäure in langen, farblosen Nadeln. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich; es krystallisirt mit 3 Molecülen Krystallwasser, die es beim Erhitzen auf etwa 100° verliert, beim Liegen an feuchter Luft aber wieder anzieht. Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser ebenfalls in langen, farblosen Nadeln und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Durch Fällen des Baryums vermittelst Schwefelsäure erhält man die freie Naphtosultonsulfosäure, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, durch Schwefelsäure aber wieder gefällt wird. Sie krystallisirt in seideglänzenden weissen Nadeln, welche bei 241° schmelzen.

Die beschriebene Säure ist von der Naphtol-ε-disulfosäure des Patentes Nr. 45 776 wesentlich verschieden; sie ist z. B. einbasisch, letztere zweibasisch. Einige Unterschiede der Natronsalze der beiden Säuren sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Natronsalze der	
	Naphtosultonsulfosäure ε	Naphtol-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45 776)
Zusammensetzung	$C_{10}H_5S_2O_6Na + 3H_2O$	$C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$
Löslichkeit in kaltem Wasser	schwer löslich (etwa 1 : 93)	sehr leicht löslich (etwa 1 : 5,5)
Mit Eisenchlorid	Keine Blaufärbung; in einprocentiger Lösung erfolgt weisse Krystallisation	tiefblaue Färbung
Warme concentrirte Salpetersäure	greift nur langsam an	wirkt lebhaft oxydirend
Ammoniak	giebt Naphtolsulfamidsulfosäure ε	verändert nicht

Durch Alkalien wird die Naphtolsultonsulfosäure bezw. deren Natronsalz in die Naphtoldisulfosäure ε übergeführt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtosultonsulfosäure, darin bestehend, dass man die $\alpha\beta$-Naphtalindisulfosäure des Patentes Nr. 45229 mit Salpetersäure nitrirt, die entstandene Nitroverbindung durch Reduction in die Naphtylamin-$\alpha\beta$-disulfosäure ε überführt, alsdann letztere diazotirt und die Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser und nachheriges rasches Kühlen ohne Behandlung mit Kalk oder Alkali in die Naphtosultonsulfosäure umwandelt.

Nr. 53023. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidooxynaphtalindisulfosäure und Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 7. September 1889 ab.

In der β-Naphtylamintrisulfosäure, welche entsteht, wenn man die in der Patentschrift Nr. 22038 beschriebene β-Naphtoltrisulfosäure, nach Patent Nr. 27378 oder wie in Ber. **16**, 1932 angegeben ist, mit Ammoniak erhitzt, lassen sich durch Schmelzen mit Alkali successive zwei Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzen. Es entstehen auf diese Weise zuerst amidooxynaphtalindisulfosaure Salze, dann amidodioxynaphtalinmonosulfosaure Salze.

I.

Zur Darstellung von Amidooxynaphtalindisulfosäure verfährt man folgendermassen:

100 kg Natronsalz der erwähnten β-Naphtylamintrisulfosäure werden mit 50 kg Wasser und 200 kg Aetznatron gut verrührt und auf 220 bis 260° erhitzt. Die Umsetzung beginnt schon bei 200 bis 210°, braucht aber bis zur Vollendung bei Temperaturen bis 230° längere Zeit (12 bis 18 Stunden). Bei Anwendung von höheren Temperaturen geht sie jedoch sehr rasch vor sich.

Steigert man die Temperatur auf 240 bis 260°, so färbt sich die Schmelze roth und beginnt heftig zu schäumen. Nach kurzer Zeit, ca. 1/4 bis 1/2 Stunde, hört das Schäumen auf und die Schmelze wird dick. In diesem Stadium ist die Ueberführung der β-Naphtylamintrisulfosäure in Amidooxynaphtalindisulfosäure vollendet. Zur Gewinnung dieses Körpers löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure stark an und lässt krystallisiren. Es scheidet sich hierbei das saure Natronsalz der neuen Verbindung in Form eines weissen mikrokrystallinischen Niederschlages aus. Man kann jedoch auch die Lösung der Amidooxynaphtalindisulfosäure nach dem Ausbringen der schwefligen Säure direct weiter verarbeiten.

Die freie Amidooxynaphtalindisulfosäure und ihre Salze lösen sich in Wasser sehr leicht auf.

Die sauren Salze zeigen in Lösung eine violettblaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Alkali in Blaugrün umschlägt.

Durch Eisenchlorid entsteht in einer neutralen Lösung der Salze eine dunkelbraune Färbung, welche durch einen Ueberschuss intensiver wird.

Chlorkalklösung erzeugt eine ähnliche Färbung; dieselbe verschwindet jedoch auf Zusatz eines Ueberschusses nach kurzer Zeit vollständig.

Die Amidooxynaphtalindisulfosäure wird im Gegensatz zu den bisher bekannten, nicht diazotirbaren Amidooxynaphtalindisulfosäuren (Witt, Ber. **21**, 3474) durch salpetrige Säure glatt in eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, hellgelb gefärbte Diazoverbindung übergeführt, welche, nach bekannten Methoden verarbeitet, Azofarbstoffe liefert.

II.

Erhitzt man die Salze der in I. beschriebenen Amidooxynaphtalindisulfosäure mit Aetzalkalien auf Temperaturen von 240 bis 280°, so wird eine weitere Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt und es entsteht Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure. Z. B. erhitzt man, nachdem der in I. beschriebene Moment des Dickwerdens der Schmelze eingetreten ist, weiter, am besten auf 260 bis 270°, so wird die Schmelze wieder weich, es tritt von Neuem Reaction ein und nach zwei Stunden ist aus der intermediär entstandenen Amidooxynaphtalindisulfosäure Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure entstanden.

Zur Gewinnung dieses Körpers löst man die Schmelze in Wasser und übersättigt stark mit Salzsäure. Hierbei scheidet sich die Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure direct aus der heissen Lösung in Form eines krystallinischen Niederschlages aus und wird durch Filtration gewonnen.

Durch Umlösen und Ausfällen einer verdünnten heissen Lösung des Natronsalzes mit Mineralsäuren erhält man die freie Säure in Form von centimeterlangen, stark glänzenden Nadeln. Man kann auch die erhaltene Lösung der Säure nach dem Ausbringen der schwefligen Säure direct verwenden.

Die freie Säure ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Alkalisalze lösen sich dagegen leicht und mit blauvioletter Fluorescenz.

Die neutralen Lösungen derselben werden durch Eisenchlorid und Chlorkalklösung dunkelbraun gefärbt. Bei Ueberschuss von letzterem Reagens geht die Färbung allmählich unter Trübung in hellbräunlich über.

Durch salpetrige Säure entsteht aus der Amidodioxynaphtalin-

monosulfosäure eine rothgefärbte Diazoverbindung, welche, auf bekannte Weise verarbeitet, Azofarbstoffe liefert.

Die Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure unterscheidet sich ausser durch die analytischen Zahlen noch durch die Schwerlöslichkeit der freien Säure, welche aus heissen, ziemlich verdünnten Lösungen der Salze durch Zusatz von Mineralsäuren gefällt wird, ferner durch die ponceaurothe Färbung ihrer Diazoverbindung von der Amidooxynaphtalindisulfosäure.

In den in I. und II. beschriebenen Schmelzverfahren kann an Stelle des Natronsalzes ein anderes Salz, an Stelle von Aetznatron ein anderes Alkali, an Stelle eines offenen Schmelzkessels ein geschlossenes Druckgefäss in Anwendung kommen.

Die Menge des angewendeten Alkalis variirt die einzuhaltende Temperatur und die Zeitdauer der Einwirkung.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von amidooxynaphtalindisulfosauren Salzen, darin bestehend, dass man die β-Naphtylamintrisulfosäure, welche gebildet wird, wenn man die im Patent Nr. 22038 beschriebene β-Naphtoltrisulfosäure nach Patent Nr. 27378 mit Ammoniak behandelt, oder die Salze der erwähnten Säure mit Aetzalkalien, mit oder ohne Anwendung von Druck, auf 200 bis 260° erhitzt.
2. Verfahren zur Darstellung von amidodioxynaphtalinmonosulfosauren Salzen durch Erhitzen:
 a) der Salze der im Patentanspruch 1. bezeichneten β-Naphtylamintrisulfosäure;
 b) der nach Patentanspruch 1. entstehenden amidooxynaphtalindisulfosauren Salze

 mit Aetzalkalien, mit oder ohne Anwendung von Druck auf 240 bis 280° C.

Nr. 53076. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolmonosulfosäuren.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 8. September 1889 ab.

Erhitzt man die β-Naphtylamindisulfosäuren R und G, welche, wie in der Patentschrift Nr. 27378, ferner Ber. **16**, 1932 beschrieben ist, durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R des Patentes Nr. 3229 und die β-Naphtoldisulfosäure G der Patente Nr. 3229 und Nr. 36491, bezw. durch Sulfuriren von β-Naphtylamin nach dem Verfahren des erloschenen Patentes Nr. 35019 erhalten werden, mit Alkalien auf 200 bis 280° C., so werden die Sulfogruppen

successive durch Hydroxylgruppen ersetzt und man erhält im ersten Stadium Amidonaphtolmonosulfosäuren, welche in folgendem, je nachdem als Ausgangsmaterial β-Naphtylamindisulfosäure R oder G verwendet wird, als Amidonaphtolmonosulfosäure R bezw. G bezeichnet sind.

Beispiel: 30 kg β-Naphtylamindisulfosäure R werden in einem Rührschmelzkessel mit 60 kg Aetznatron und 20 Liter Wasser gemischt und langsam erhitzt. Man steigert die Temperatur auf 230 bis 250°, hält eine Stunde und erhitzt dann noch 10 Minuten auf 260 bis 280°. Nach dieser Zeit ist die Amidonaphtolmonosulfosäure gebildet.

Zur Gewinnung derselben löst man die Schmelze in Wasser und sättigt mit Salzsäure ab. Die neue Säure fällt aus der heissen Lösung in Form eines krystallinischen Niederschlages aus und wird durch Filtration gewonnen.

An Stelle von Aetznatron kann ein anderes Alkali, an Stelle von offenen Gefässen können Druckgefässe verwendet werden.

Die angewendete Menge Alkali variirt die einzuhaltende Temperatur und die Zeitdauer der Einwirkung. Die auf angegebene Weise erhältlichen Amidonaphtolsulfosäuren sind in heissem Wasser sehr schwer löslich; sie unterscheiden sich von allen bisher bekannten, nicht diazotirbaren Amidonaphtolsulfosäuren (Witt, Ber. **21**, 3474) dadurch, dass sie, mit salpetriger Säure behandelt, Diazoverbindungen geben, welche in üblicher Weise auf Azofarbstoffe verarbeitet werden können.

Die Eigenschaften der Körper sind nachstehend übersichtlich geordnet.

	Amidonaphtolmonosulfosäure	
	R	G
Lösung der neutralen Salze in Wasser	fluorescirt violett	blau
Mit Fe_2Cl_6	anfänglich dunkelblaue Färbung, welche später missfarbig wird	schmutzig bordeauxrothe Färbung
Mit Chlorkalklösung	hellgelbbraune Färbung, welche auf Zusatz eines Ueberschusses rasch verschwindet	dunkelrothbraune Färbung, welche auf Zusatz eines Ueberschusses nur allmählich verschwindet
Diazoverbindung	rothorange	canariengelb
Combination der letzteren mit R-Salz in alkalischer Lösung	bordeauxroth	violettschwarz

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von amidonaphtolsulfosauren Salzen, darin bestehend, dass man β-Naphtylamindisulfosäure R und G, welche, wie im Patent Nr. 27378, ferner Ber. **16**, 1932, beschrieben, durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtol-

disulfosäure R des Patentes Nr. 3229 und die β-Naphtoldisulfosäure G der Patente Nr. 3229 und Nr. 36491, bezw. durch Sulfuriren von β-Naphtylamin nach dem Verfahren des erloschenen Patentes Nr. 35019 erhalten werden, mit Aetzalkalien mit oder ohne Anwendung von Druck auf 200 bis 280° C. erhitzt.

Nr. 53343. Verfahren zur Darstellung einer β-Naphtolcarbonsulfosäure.

Dr. Paul Seidler in Huddersfield (England).

Vom 21. Juni 1889 ab.

Während von der einen der beiden bisher bekannten β-Naphtolcarbonsäuren (β-Oxynaphtoësäuren) bereits Sulfosäuren erhalten worden sind (s. Patentschrift Nr. 22707), ist es dagegen bis jetzt nicht gelungen, die β-Naphtolcarbonsäure des Patentes Nr. 31240 in Sulfosäuren überzuführen. In der Patentschrift Nr. 38802 wird zwar von „Sulfurirungsproducten der β-Oxynaphtoësäure" gesprochen, nach den an genannter Stelle gemachten Angaben ist es aber nur möglich, Sulfosäuren der in der Patentschrift Nr. 22707 erwähnten β-Naphtolcarbonsäure, nicht aber solche des isomeren Körpers des Patentes Nr. 31240 darzustellen, da letzterer durch Erhitzen mit 2 bis 5 Thln. Schwefelsäure bis zu 150° C. unter Abspaltung seiner Carboxylgruppe in β-Naphtolsulfosäuren übergeführt wird. Durch Behandeln mit gewöhnlicher Schwefelsäure (66° B.) lassen sich aus der β-Naphtolcarbonsäure des Patentes Nr. 31240 Sulfosäuren überhaupt nicht erhalten; es ist hierzu vielmehr die Anwendung von anhydridhaltiger (rauchender Schwefelsäure) erforderlich, welche auch durch in geeigneter Weise anzuwendendes Schwefelsäureanhydrid bezw. Schwefelsäuremonochlorhydrin ersetzt werden kann. Es ist ferner erforderlich, die Sulfurirung bei niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen, da schon bei einer Temperatur des Sulfurirungsgemisches von etwa 50° C. die oben erwähnte Kohlensäureabspaltung beginnt. Letztere wird mit steigender Temperatur eine raschere und bedarf zu völliger Vollendung kaum einer Erwärmung auf 60 bis 70° C.

Beispiel: 10 kg fein gepulverte, vollkommen trockene β-Naphtolcarbonsäure werden allmählich und unter guter Abkühlung in 50 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingerührt, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur des Sulfurirungsgemisches nicht über 20 bis 25° steigt. Nach erfolgter Auflösung der Naphtolcarbonsäure bringt man das Gemenge kurze Zeit auf etwa 40° C., vermeidet jedoch stärkeres Erwärmen. Das erkaltete Reactionsproduct wird in etwa 400 Liter kaltes Wasser langsam eingegossen. Aus der entstehenden Lösung krystallisirt nach einiger Zeit die β-Naphtolcarbonmonosulfosäure in feinen Nadeln heraus. Durch Auflösen in kaltem

Wasser, Filtriren der Lösung und Wiederausfällen vermittelst concentrirter Salzsäure kann sie gereinigt werden.

Die so erhaltene β-Naphtolcarbonsulfosäure spaltet schon beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung auf ca. 60° C. Kohlensäure ab und geht in die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure über. Ebenso verhalten sich ihre Salze, welche dabei die entsprechenden Salze der genannten Naphtolsulfosäure liefern.

Die β-Naphtolcarbonsulfosäure dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung einer β-Naphtolcarbonmonosulfosäure, darin bestehend, dass die β-Naphtolcarbonsäure des Patentes Nr. 31240 mit rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäuremonochlorhydrin bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur der β-Naphtolcarbonmonosulfosäure behandelt wird.

Nr. 53649. Cl. 22. Verfahren zur Trennung zweier isomerer Sulfosäuren des Phenyl-β-naphtylamins.

The Clayton Aniline Comp. Limited in Clayton bei Manchester.

Vom 12. November 1889 ab.

In der Patentschrift Nr. 38424 ist die Darstellung einer Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure beschrieben. Eine zweite Methode ist im Patent Nr. 45940 angegeben. Letzteren Angaben zufolge soll sich beim Erhitzen von Phenyl-β-naphtylamin mit der drei- bis vierfachen Menge Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure auf 25 bis 45° vorwiegend (etwa 90 bis 95 Proc.) eine einheitliche Monosulfosäure bilden, deren Natronsalz mit 2 Molecülen Krystallwasser krystallisirt und sich in Alkohol von 85 bis 90 Proc. mit lasurblauer Fluorescenz löst. Bei Wiederholung letzteren Verfahrens fand sich, dass zwei neue Sulfosäuren entstehen, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit der Ammoniaksalze leicht von einander trennen lassen.

Im Folgenden wird diejenige Monosulfosäure, deren Ammoniaksalz schwer löslich ist, Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure A (A-Säure), und diejenige, deren Ammoniumsalz leicht löslich ist, Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure B (B-Säure) genannt werden.

Das Natriumsalz der A-Säure krystallisirt in Nadeln, welche wahrscheinlich kein Krystallwasser enthalten (gefunden 2,3 Proc. Wasser, während $C_{16}H_{12}NSO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ 2,8 Proc. verlangen würden), und löst sich in 4,25 Thln. kochenden Wassers; eine gesättigte Lösung enthält bei 100° 19 Proc. trockenes Salz; die alkoholische Lösung desselben fluorescirt nicht.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Platten: 100 Thle. einer bei 20° gesättigten Lösung desselben enthalten 0,42 Thle. trockenes Salz. Das

Kaliumsalz krystallisirt in wasserlöslichen Nadeln; das Kalksalz ist ein beinahe unlöslicher amorpher Niederschlag; das Gleiche gilt vom Barytsalz, während das Kupfersalz sich in wasserlöslichen Krystallen abscheidet.

Das Natriumsalz der B-Säure krystallisirt in Platten mit 3 Molecülen Krystallwasser (gefunden 13,96 Proc., berechnet 14,4 Proc. Wasser) und löst sich im gleichen Gewicht kochenden Wassers; eine bei 104° C. gesättigte wässerige Lösung enthält 48,3 Proc. desselben; die alkoholische Lösung zeigt eine schöne blaue Fluorescenz. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln, und eine bei 20° gesättigte Lösung enthält 53,9 Proc. trockenes Salz.

Das Kalisalz krystallisirt in wasserlöslichen Platten, das Kalksalz in wasserlöslichen Nadeln oder Prismen. Baryt- und Kupfersalze sind beide unlösliche Niederschläge.

Aus diesen Eigenschaften ergiebt sich, dass die beiden Säuren von einander und von der Zimmer'schen Säure verschieden sind.

Die beiden Säuren dienen zur Darstellung von Farbstoffen, deren Nüancen wesentlich verschieden sind, je nachdem die eine oder die andere Säure verwendet wurde. Z. B. verbindet sich ein Tetrazodiphenylsalz mit Naphthionsäure und A-Säure zu einem rothen Farbstoff mit blauem Stich, der Baumwolle ohne Beize färbt. Die analoge Verbindung mit B-Säure hingegen färbt Baumwolle roth mit gelbem Stich.

Das Verfahren zur Darstellung und Trennung ist folgendes:

100 Thle. Phenyl-β-naphtylamin werden bei einer Temperatur bis 50° C. in 400 Thln. Schwefelsäuremonohydrat gelöst, nach zweitägigem Stehen bei 15 bis 20° wird die schwefelsaure Lösung in 1600 Thle. Wasser eingetragen; beim Aufkochen zerfällt die zuerst als halbfeste Masse ausgeschiedene Sulfosäure zu einem körnigen Pulver, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit 3000 Thln. Wasser und einem kleinen Ueberschuss an Ammoniakwasser aufgekocht wird; die heisse Flüssigkeit wird filtrirt und der Filterrückstand nochmals mit heissem Wasser ausgewaschen, bis alles Ammoniaksalz gelöst ist.

Aus den vereinigten Filtraten krystallisirt beim Erkalten das Ammoniaksalz der A-Säure heraus; geringe Mengen der gleichen Verbindung werden erhalten beim Einengen des Filtrats auf etwa 400 Thle. In der Mutterlauge ist alle B-Säure als Ammoniaksalz vorhanden; durch Hinzufügen von verdünnter Natronlauge oder einer gesättigten Kochsalzlösung gewinnt man das Natronsalz der B-Säure als einen krystallinischen Niederschlag, der durch Abfiltriren und scharfes Pressen von der Mutterlauge getrennt wird; durch Umkrystallisiren kann man die so gewonnenen Salze leicht chemisch rein gewinnen.

Das Verhältniss, in dem sich die beiden Säuren bilden, hängt von der bei der Sulfurirung angewendeten Temperatur ab; bei niederer Temperatur bildet sich mehr A-Säure als bei höherer; bei 15 bis 20° bekommt man auf 4 Thle. dieser Säure unfähr 6 Thle. B-Säure.

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung von zwei isomeren Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren, darin bestehend, dass man das im Wesentlichen nach dem Verfahren des Patentes Nr. 45 940 dargestellte, aus den Sulfosäuren bestehende Product in die Ammoniaksalze der genannten Säure überführt, welche Salze eine verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen.

Nr. 53934. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Naphtolsulfamidsulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 31. März 1889 ab.

Gewisse Schwefelsäurederivate des α-Naphtols zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen Ammoniak. Sie nehmen die Elemente desselben auf und gehen in Verbindungen über, welche stickstoffhaltig sind, und die als Sulfamide angesprochen werden müssen. Dieselben vermögen sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen.

Im Nachstehenden werden Verbindungen beschrieben, welche sich von der Naphtosultonsulfosäure des Patentes Nr. 52724 ableiten. Die letztere soll kurz als „Zeta-Naphtoldisulfosäure" oder ζ-Säure bezeichnet werden.

Wird das in genanntem Patent beschriebene Natronsalz dieser Säure in Ammoniakflüssigkeit eingetragen, so löst es sich darin alsbald auf unter Bildung einer neuen Verbindung, welche aus der Lösung durch vorsichtiges Eindampfen, besser durch Zusatz von Alkohol und Aether abgeschieden werden kann.

Diese Verbindung bildet kleine Prismen oder Nadeln, oder ein krystallinisches Pulver, und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}N_2S_2O_6Na + 3H_2O$. Sie ist das Natriumammoniumsalz der Zeta-Naphtolsulfamidsulfosäure. Dieselbe bildet auch andere Salze, z. B. das Baryum-, Magnesium-, Blei-, Zink- und Dinatriumsalz. Ihr saures Natronsalz, $C_{10}H_8NS_2O_6Na + H_2O$, scheidet sich aus der nicht zu verdünnten kalten Lösung des erstbeschriebenen Natriumammoniumsalzes bezw. der direct erhaltenen Auflösung der ζ-Säure in concentrirtem Ammoniak, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und event. noch Kochsalz in Nadeln ab. Diese Salze sind gegen Alkali recht beständig, so dass die wässerige Lösung mit Soda oder Alkali kurze Zeit ohne Zersetzung gekocht werden kann. Verdünnte Säuren sind in der Kälte auch zunächst ohne Wirkung, führen aber bei Siedetemperatur bald Zersetzung herbei, unter Rückbildung der ζ-Naphtoldisulfosäure bezw. unter weiterer Umwandlung der letzteren. Längeres Kochen mit Wasser ist von ähnlicher Wirkung.

Statt das Ammoniak in wässeriger Lösung auf die ζ-Säure einwirken zu lassen, kann man es auch in anderer Form, z. B. in alkoholischer Lösung oder als Gas verwenden.

Bei der Darstellung der beschriebenen Verbindung verfährt man in folgender Weise:

10 kg des ζ-naphtoldisulfosauren Natrons werden mit 20 kg starker Ammoniakflüssigkeit übergossen und durchgerührt. Nach kurzer Zeit ist das Salz vollständig in Lösung gegangen. Man lässt noch einige Stunden stehen, und kann dann diese Lösung entweder gleich weiter verarbeiten, oder aus ihr, wie vorstehend erwähnt, das gebildete Salz abscheiden und weiter reinigen, z. B. in das saure Natronsalz überführen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Naphtolsulfamidsulfosäure bezw. von Salzen derselben durch Einwirkung von Ammoniak in wässeriger oder alkoholischer Lösung oder in Gasform auf die Naphtolsultonsulfosäure des Patents Nr. 52724.

Nr. 55094. Cl. 22. Verfahren zur Ueberführung der Naphtoldisulfosäure ε des Patents Nr. 45776 in die Naphtolsulfonsäure ε des Patents Nr. 52724.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rhein.

Vom 10. April 1889 ab.

Wird die α-Naphtylamindisulfosäure ε des Patents Nr. 45776 in die Diazoverbindung übergeführt, so kann man aus letzterer je nach der weiteren Verarbeitungsweise entweder die Naphtoldisulfosäure ε obigen Patents oder aber die Naphtolsultonsulfosäure ε des Patents Nr. 52724 darstellen, welche letztere in der Patentschrift Nr. 53934 auch kurz als ζ-Säure bezeichnet worden ist.

Die Ueberführbarkeit der Naphtylamindisulfosäure ε in zwei verschiedene „Naphtoldisulfosäuren" erklärt sich daraus, dass jede der letzteren leicht in die andere umgewandelt werden kann. Während die ε-Säure eine wirkliche Naphtoldisulfosäure ist, wurde erkannt, dass die ζ-Säure ein lactonartiger innerer Aether dieser Säure, also eine Sulfosäure des Naphtosulfons (Schultz, Ber. **20**, 8162; Erdmann, Ann. **247**, 344) von der Formel:

$$C_{10}H_5 \begin{cases} O \\ SO_2 \\ SO_3H \end{cases} \text{ (O und } SO_2 \text{ verbunden) ist.}$$

Der Unterschied zwischen dieser ζ-Säure und der ε-Säure ist ein sehr bedeutender, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	ζ-Säure des Patents Nr. 52 724 (Natronsalz)	ε-Säure des Patents Nr. 45 776 (Natronsalz)
Zusammensetzung	$C_{10}H_5S_2O_6Na + 3H_2O$	$C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$
In kaltem Wasser	schwer löslich	leicht löslich
Eisenchlorid	weisse Krystallisation	tiefblaue Färbung
Warme Salpetersäure	greift nur langsam an	wirkt lebhaft oxydirend
Concentrirte kalte Ammoniakflüssigkeit	giebt die Sulfamidsulfosäure des Patents Nr. 53934	verändert nicht

Insbesondere das letztere Verhalten der ζ-Säure unterscheidet sie charakteristisch von der ε-Säure, wie die Patentschrift Nr. 53 934 zeigt, und eröffnet neue technische Verwendungsarten für die erstere Säure.

Die Ueberführung der ζ-Säure in die ε-Säure gelingt durch die verschiedensten wasserzuführenden Agentien, so durch mehrstündiges Kochen mit Wasser, durch kaustische Alkalien und alkalische Erden schon in der Kälte, desgleichen theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Erwärmen, durch kohlensaure oder doppeltkohlensaure Alkalien, Ammoniumcarbonat, kohlensauren Kalk und andere Metalloxyde oder Carbonate. Das gleiche Resultat wird erreicht durch mehrstündiges Kochen der ζ-Säure mit verdünnter Mineralsäure oder bei der Einwirkung mancher alkalisch reagirender Salze, z. B. von Natriumacetat, -borat oder -phosphat.

Die entgegengesetzte Reaction, Umwandlung der ε-Säure in die ζ-Säure, vollzieht sich bei der Einwirkung mancher wasserentziehender Mittel auf die ε-Säure.

So genügt z. B. ein kurzes Erwärmen des Natronsalzes der ε-Säure mit concentrirter Schwefelsäure oder kurze Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur, um diese Ueberführung zu bewirken, und eine gleiche Umwandlung tritt ein beim Erhitzen des genannten Salzes mit Phosphorsäureanhydrid, Phosphoroxychlorid u. s. w.

Ueberführung der ε-Säure in die ζ-Säure.

10 kg des getrockneten ε-naphtoldisulfosauren Natrons werden in 100 kg Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und diese Lösung während einiger Stunden auf 100° erhitzt. Man lässt erkalten, giesst dieselbe unter gutem Rühren auf 200 kg Eis, filtrirt, presst und trocknet das ausgeschiedene ζ-Salz.

Patentanspruch: Verfahren zur Ueberführung des Natronsalzes der α-Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 45776 in das Natronsalz der Naphtol-α-β-disulfosäure des Patents Nr. 52724 (Naphtosultonsulfosäure ε), darin bestehend, dass ersteres mit wasserentziehenden

Mitteln, besonders mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme oder mit rauchender Schwefelsäure bei niedrigerer Temperatur behandelt wird.

Nr. 55404. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von 1,8 Amidonaphtol.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 8. November 1889 ab.

Durch Verschmelzen der 1,8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. **247**, 310, und Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3161) mit Alkalien entsteht ein Amidonaphtol, welches von den bisher bekannten Amidonaphtolen verschieden ist.

Beispiel: 10 kg 1,8-Naphtylaminsulfosäure (bezw. 11 kg des entsprechenden Natronsalzes) werden bei 200 bis 210° innerhalb einer Stunde in das geschmolzene Gemisch von 15 kg Aetznatron, 15 kg Aetzkali und 0,5 kg Wasser eingetragen und 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf 230 bis 240° erhitzt, bezw. so lange, bis eine Probe der Schmelze in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure kochend gelöst und filtrirt, beim Erkalten keine Abscheidung von Naphtylaminsulfosäure mehr zeigt.

Die erkaltete Schmelze wird hierauf in eine Mischung von 80 kg Salzsäure (30 Proc. HCl) und 80 Liter Wasser eingetragen.

Nach dem Aufkochen und Filtriren wird die schwach röthlich gelb gefärbte Flüssigkeit kochend mit 10 kg Glaubersalz versetzt, wodurch das Sulfat des Amidonaphtols als dichter weisser Niederschlag gefällt wird. Nach dem Erkalten wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet.

Das Sulfat des 1,8-Amidonaphtols ist in heissem Wasser wenig, in kaltem Wasser nur spurenweise löslich.

Die aus dem Sulfat durch Natriumcarbonat abgeschiedene Base ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Aus Benzol-Ligroin krystallisirt dieselbe in farblosen langen Nadeln, welche bei 95 bis 97° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Base löst sich sowohl in Alkalien als in Salzsäure.

Besonders hervorzuheben ist die Eigenschaft dieses Amidonaphtols, in saurer Lösung mit Nitrit eine Diazoverbindung zu bilden, welche es befähigt, sich mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen zu vereinigen.

Die nachstehende Tabelle zeigt eine Vergleichung dieses neuen Amidonaphtols mit den bisher bekannten vier Amidonaphtolen.

Base	Bildungsweise	Verhalten gegen Bromwasser	Verhalten gegen Salpetrige Säure	Verhalten gegen Oxydationsmittel	Verhalten gegen Ammoniak und Luft	Literatur
α-Amido-α-naphtol (1,4)	Durch Reduction von 1. α-Nitronaphtol 2. Azofarbstoffen des α-Naphtols	weissgelbe Nadeln	α-Naphtochinon	α-Naphtochinon	schmutzig grüne, in gelb übergehende Färbung	Liebermann, Ann. **183**, 247. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1796
β-Amido-α-naphtol (1,2)	Durch Reduction von 1. β-Nitro-α-naphtol 2. β-Nitro-α-naphtol	gelbgrüner Niederschlag	harzige Masse	ziegelrother Niederschlag, kein Naphtochinon	grüne Färbung, an der Oberfläche scheiden sich violette, mattglänzende Häutchen des Imidooxynaphtalins aus	Liebermann, Ann. **183**, 248. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1311. Liebermann u. Jacobson, Ann. **211**, 72
α-Amido-β-naphtol (1,2)	Durch Reduction von 1. Nitro-β-naphtol, 2. Nitroso-β-naphtol, 3. Azofarbstoffen des β-naphtols	—	—	β-Naphtochinon	—	Stenhouse und Groves, Ann. **189**, 153. P. Jacobson, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 806. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1311. Liebermann u. Jacobson, Ann. **211**, 36.
1,5-Amidonaphtol	Durch Verschmelzen der Laurent'schen α-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien	—	intensiv orangegelbe Lösung	braunschwarzer Niederschlag	schwach violettgefärbte Lösung, die sich an der Luft nicht merklich verändert	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin (Patent Nr. 49448).
1,8-Amidonaphtol	Durch Verschmelzen von 1,8-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien	gelbgrüne Lösung, dann braune Flocken	Diazoverbindung	Mit Eisenchlorid dunkelgrüner, mit Chromsäure brauner Niederschlag	hellgrüne Lösung, scheidet fast unmittelbar grünliche Häute u. Flocken ab	—

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1,8-Amidonaphtol, darin bestehend, dass man die 1,8-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien bei Temperaturen über 200° verschmilzt, bis eine Probe der Schmelze in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure kochend gelöst und filtrirt beim Erkalten keine Abscheidung von Naphtylaminsulfosäure mehr zeigt.

Nr. 56058. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Naphtoltrisulfosäure und des inneren Anhydrids derselben einer Naphtosultondisulfosäure.

Dr. Hermann Koch in Marburg a. L.

Vom 1. Februar 1890 ab.

Naphtalintrisulfosäure in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure oder das sie enthaltende Sulfurirungsgemisch (D. R.-P. Nr. 38281) wird mit der nöthigen Menge Salpetersäure versetzt und zum Schluss auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen wird in der Wärme mittelst Eisenspähnen reducirt, Schwefelsäure und Eisen durch Kalk entfernt und die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft.

Die neue Amidotrisulfosäure unterscheidet sich von den bisher bekannten Isomeren dadurch, dass sie keine Fluorescenz in alkalischer Lösung zeigt und eine farblose Diazoverbindung liefert, während die der isomeren Säuren gelb gefärbt sind.

Die neue Naphtoltrisulfosäure erhält man am besten in Form ihres Natriumsalzes dadurch, dass man die Lösung des Natriumsalzes der neuen Naphtylamintrisulfosäure mit Schwefelsäure stark übersättigt, dann die erforderliche Menge Nitrit zufügt, bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung kocht, mit Kalk übersättigt und mit Soda umsetzt. Wird nach der Zersetzung der Diazoverbindung nicht mit Kalk übersättigt, so krystallisirt aus der nicht zu verdünnten Lösung nach einiger Zeit das Dinatriumsalz der Naphtosultondisulfosäure aus. Bei Behandlung mit concentrirtem Ammoniak verwandelt es sich in das Sulfamid, $C_{10}H_4OHSO_2NH_2(SO_3Na)_2$, resp. dessen Ammoniaksalz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtoltrisulfosäure bezw. des inneren Anhydrids derselben einer Naphtosultondisulfosäure, darin bestehend, dass man die Naphtalintrisulfosäure des D. R.-P. Nr. 38281 nitrirt, die Nitroverbindung reducirt und aus der so erhaltenen neuen Naphtylamintrisulfosäure durch Ueberführung in die Diazoverbindung und Kochen derselben mit angesäuertem Wasser bis zur aufhörenden Stickstoffentwickelung die Naphtosultondisulfosäure bezw. die Naphtoltrisulfosäure darstellt.

Nr. 56328. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure aus α-Oxynaphtoësäure.

Dr. Paul Seidler in Huddersfield (England).

Vom 4. April 1889 ab.

Behandelt man α-Oxynaphtoësäure (D. R.-P. Nr. 31240) in geeigneter Weise mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht eine Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure.

Beispiel: 10 kg feingepulverte α-Oxynaphtoësäure werden unter Abkühlung in 40 kg rauchende SO_4H_2 von 20 Proc. Anhydridgehalt eingerührt. Man erwärmt hierauf das Gemenge langsam unter Umrühren auf dem Wasserbade. Die Masse beginnt alsbald dick zu werden, wird bei weiterem Erwärmen jedoch wieder dünnflüssig, um schliesslich eine dickbreiige Consistenz anzunehmen.

Sobald dieser Punkt eingetreten ist, trägt man das Reactionsproduct in so viel heisses Wasser ein, dass gerade Lösung erfolgt, aus welcher beim Erkalten die Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure herauskrystallisirt.

Die Disulfo-α-oxynaphtoësäure löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser und unterscheidet sich dadurch scharf von der Monosulfo-α-oxynaphtoësäure des Patents Nr. 51715, dass sie beim Erwärmen mit Salpetersäure kein Dinitro-α-naphtol liefert.

Beim Erhitzen wässeriger Lösungen ihrer Alkalisalze mit überschüssigem Alkali im geschlossenen Gefäss auf etwa 170° C. entstehen unter Austritt der Carboxylgruppe Alkalisalze einer α-Naphtoldisulfosäure.

Die beschriebene Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure, darin bestehend, dass α-Oxynaphtoësäure bei 130° C. nicht übersteigenden Temperaturen mit rauchender Schwefelsäure behandelt wird.

Nr. 56563. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Mono- und einer Disulfosäure des α-Naphtylamins.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer in Grünau b. Berlin.

Vom 21. Januar 1890 ab.

Erhitzt man ein Salz der Naphthionsäure, am besten das Kalium- oder Natriumsalz, einige Zeit auf eine Temperatur von 200 bis 250° C., so geht dasselbe glatt in das Salz einer isomeren, bisher nicht bekannten Säure über.

Diese Säure unterscheidet sich von der Naphthionsäure durch die Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze. Das Kaliumsalz krystallisirt in Prismen, das Natriumsalz, welches auch aus ziemlich stark verdünnten Lösungen durch Kochsalzlösungen sofort gefällt wird, in glänzenden starken Blättern.

Die verdünnten Lösungen der Salze zeigen im Gegensatz zu den Naphthionaten eine nur schwach röthliche Fluorescenz.

Die freie Säure selbst unterscheidet sich von allen bisher bekannten α-Naphtylaminsulfosäuren durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser. Aus den Lösungen ihrer Salze wird sie durch Mineralsäure nicht sofort gefällt, scheidet sich vielmehr erst allmählich in Krystallen ab und zwar aus heiss gesättigten concentrirten Lösungen bei Abwesenheit eines Ueberschusses von Mineralsäure, in langen, glänzenden, starken Nadeln, die Krystallwasser enthalten und an der Luft zerfallen.

Dass die durch intramoleculare Umlagerung entstandene Säure noch ein Derivat des α-Naphtylamins ist, ergiebt sich aus der Thatsache, dass man aus der Säure mittelst überschüssigen Kalks oder verdünnter Mineralsäure bei höherer Temperatur α-Naphtylamin abzuspalten vermag.

Die Diazoverbindung der neuen Säure stellt schwer lösliche, grüngelbe Krystallblättchen dar und geht beim Kochen mit angesäuertem Wasser in eine leicht lösliche und leicht lösliche Salze bildende α-Naphtolsulfosäure über, die in ihren wesentlichen Eigenschaften mit dem Hauptbestandtheil der durch directes Sulfuriren von α-Naphtol erhaltenen sogenannten Schäffer'schen Säure übereinstimmt.

Die Diazoverbindung ist mittelst der Hydrazinsulfosäure in Naphtalin-β-sulfosäure überzuführen, ferner in eine Chlornaphtalinsulfosäure, deren Chlorid bei 80 bis 81° C. schmilzt, sowie in ein Dichlornaphtalin, das aus Alkohol in rhombischen Prismen und Tafeln krystallisirt und bei 34 bis 35° C. schmilzt, demnach mit dem von Cleve (Ber. d. d. chem. Ges. 1887, S. 1990) dargestellten und als 1,2-Derivat erkannten übereinstimmt.

In der nebenstehenden Tabelle sind die Eigenschaften der neuen Säure mit denen der technisch verwendeten und der gut charakteristischen α-Naphtylaminsulfosäuren übersichtlich zusammengestellt.

Darstellung der Monosulfosäure.

Man erhitzt in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kessel oder liegenden Cylinder im Oel- oder Luftbad Natriumnaphthionat so lange auf 220 bis 240° C., bis eine Probe an der Schwerlöslichkeit des Productes in Wasser und dem Verschwinden der intensiv violettblauen Fluorescenz der verdünnten Lösung die vollständige Umsetzung erkennen lässt. Als zweckmässig hat es sich erwiesen während der

	Naphthionsäure	Laurent'sche oder Cleve-Witt'sche Säure	Schöllkopf-Mensching-sche (peri) Säure	Cleve'sche (1,3)-α-Naphtylamin-β-sulfosäure	Neue Säure
	Natriumsalze				schwer lösliche glänzende Blätter, Wasser löst bei 100° C. etwa 8 Proc., bei 15° C. etwa 2 Proc.
	leicht lösliche monokline Prismen	leicht lösliche abgeplattete Nadeln	sehr schwer lösliche Blätter, Wasser von 100° löst etwa 2,5 Proc., bei 24° C. etwa 1 Proc. des Salzes		
Krystallwassergehalt	4 Molecüle	1 Molecül	Wasserfrei		Wasserfrei
Die verdünnte Lösung fluorescirt	intensiv violettblau	schwach grün			schwach röthlich
	Freie Säure				in reinem Wasser, selbst in der Kälte leicht löslich
	sehr schwer löslich in kaltem und heissem Wasser	sehr schwer löslich in kaltem, etwas löslicher in heissem Wasser	sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser	wird aus Naphtalin-β-sulfosäure dargestellt	
	Diazosäure				schwer lösliche grünlichgelbe Krystallblättchen
	sehr schwer lösliches, gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver	ähnlich, etwas heller			
Liefert beim Erhitzen mit saurem Wasser	(1,4)-α-Naphtol-α-sulfosäure	(1,5)-α-Naphtol-α-sulfosäure	schwer lösliches Naphtosulton		leicht lösliche (1,2)-α-Naphtol-β-sulfosäure
Durch Eliminirung der Amidogruppe entsteht	Naphtalin-α-sulfosäure	Naphtalin-α-sulfosäure	schwer lösliches Naphtasulton		Naphtalin-β-sulfosäure
Das Chlorid der zugehörigen Chlornaphtalinsulfosäure schmilzt:	bei 95° C.	95° C.		114—115° C.	80,5° C.
Ist überzuführen in ein Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt:	68° C.	107° C.			34—35° C.

ganzen Operationsdauer und auch während des Abkühlens, einen langsamen Strom eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure, durch die Masse zu leiten, wodurch gleichzeitig im Ausgangsmaterial etwa vorhandenes Naphtylamin entfernt wird.

Das Reactionsproduct, welches sich nahezu rückstandslos in kochendem Wasser löst, kann durch Umkrystallisiren aus diesem noch weiter gereinigt werden.

Bei niedrigerer Temperatur, als der angegebenen, erfolgt die Umlagerung entsprechend langsamer.

Darstellung der Disulfosäure.

Trägt man 1 Thl. der nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen α-Naphtylaminmonosulfosäure in 4 Thle. 10procentige rauchende Schwefelsäure unter Abkühlen und Rühren ein, so erfolgt Lösung, und nach längerem Stehen erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse.

Verdünnt man nun mit mässigen Mengen Wasser, so scheidet sich die neue Disulfosäure, welche in reinem Wasser äusserst leicht, in verdünnter Mineralsäure aber schwer löslich ist, in kleinen verfilzten Nadeln ab.

Die Säure bildet sehr schwer lösliche saure Alkalisalze, welche man direct erhält, wenn man statt der freien Monosulfosäure deren Alkalisalze in rauchender Schwefelsäure löst und das Product mit Wasser versetzt.

Statt der rauchenden Schwefelsäure kann man mit gleichem Erfolg Schwefelsäuremonochlorhydrin, bezw. eine Lösung desselben in Schwefelsäuremonohydrat verwenden.

Die verdünnte wässerige Lösung der Disulfosäure, sowie ihrer sauren Salze, noch mehr aber die ihrer leicht löslichen neutralen Salze, besitzt eine charakteristische blaugrüne Fluorescenz. Beim Erhitzen mit wasserhaltiger Schwefelsäure auf 160° C. geht die Säure unter Abspaltung einer Sulfogruppe in Laurent'sche 1,4-Säure über. Die Diazoverbindung krystallisirt in seidenglänzenden gelben Nadeln und ist an sich leicht löslich in Wasser. Verwendet man jedoch zur Darstellung in üblicher Weise Natriumnitrit, so erhält man das saure Natriumsalz, welches ebenfalls in gelblichen Nädelchen krystallisirt. Beim Kochen dieser Diazoverbindung mit angesäuertem Wasser erhält man eine neue α-Naphtoldisulfosäure.

Für die Neuheit der nach Obigem erhaltenen α-Naphtylamindisulfosäure spricht erstens die Thatsache, dass sie aus einer neuen Monosulfosäure erhalten wird und, wie oben erwähnt wurde, ein Derivat der Laurent'schen Säure ist.

Aus der letzteren hat man aber bisher durch directe Sulfurirung noch keine Disulfosäure erhalten und auch von den auf andere Weise

dargestellten α-Naphtylamindisulfosäuren hat sich bisher keine als ein Derivat der genannten Säure erwiesen.

Patentansprüche:

1. Die Darstellung einer neuen α-Naphtylaminsulfosäure durch Erhitzen naphthionsaurer Salze auf Temperaturen oberhalb 190°.
2. Die Ueberführung der nach 1. erhaltenen Monosulfosäure in eine α-Naphtylamindisulfosäure durch Behandlung der freien Säure oder deren Salze mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin.

Nr. 57023. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure.

Dr. Carl Immerheiser in Würzburg.
(Uebertragen auf Badische Anilin- und Soda-Fabrik.)
Vom 15. Juli 1890 ab.

Es ist bis jetzt nicht bekannt gewesen, dass man Nitronaphtylaminsulfosäuren durch directes Nitriren von Naphtylaminsulfosäuren herstellen kann. Gewisse Sulfosäuren des β-Naphtylamins lassen sich, wie jetzt gefunden worden ist, in Nitro-β-Naphtylaminsulfosäuren überführen, wenn man sie, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, der Einwirkung starker Salpetersäure unterwirft. Die so entstehenden Nitroamidosäuren besitzen die unerwartete Eigenschaft, auf Wolle und Seide aus schwach saurem Bade mit schön gelber Farbe aufzufärben. Im Nachfolgenden ist die Darstellung derjenigen Nitroamidosulfosäure, welche sich von der β-Naphtylamin-α-sulfosäure des Patentes Nr. 20760 („Badische Säure") ableitet, beschrieben:

22,3 kg Naphtylaminsulfosäure werden in 220 kg concentrirte englische Schwefelsäure eingetragen und unter Kühlung mit einer Mischung von 11,2 kg Salpetersäure (spec. Gew. 1,47 bis 1,51) und 45 kg englischer Schwefelsäure versetzt. Nach einiger Zeit, etwa 12 Stunden, wird die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich die Nitronaphtylaminsulfosäure ausscheidet, welche abfiltrirt und gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung der Säure führt man sie in ihr Ammoniaksalz über, welches aus der concentrirten Lösung in braunrothen Nädelchen auskrystallisirt; es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Durch Versetzen der wässerigen Lösung dieses Salzes mit einer Mineralsäure erhält man die freie Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure in Form eines schwach gefärbten, z. B. blassgelblichbraunen Niederschlages. Dieselbe färbt Wolle und Seide, wie angegeben, mit gelber Farbe. Sie ist verschieden von den seither dargestellten Nitronaphtylaminsulfosäuren.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure, darin bestehend, dass man die β-Naphtylaminsulfosäuren in concentrirter schwefelsaurer Lösung nitrirt.

Nr. 57370. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von zwei isomeren o-Tolyl-β-naphtylaminsulfosäuren.

Th. Clayton Aniline Company, Limited in Clayton.

Vom 12. November 1889 ab.

In der Patentschrift Nr. 38424 ist die Darstellung substituirter β-Naphtylaminsulfosäuren beschrieben; so wird z. B. eine p-Tolyl-β-naphtylaminsulfosäure dargestellt, indem β-naphtolmonosulfosaures Natron mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin 6 Stunden auf 200° C. erhitzt wird. Die Erfinder haben gefunden, dass bei der Sulfurirung von o-Tolyl-β-Naphtylamin mit der drei- bis fünffachen Menge Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 25 bis 45° C. ein Gemisch von zwei o-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren entsteht, welche durch die verschiedene Löslichkeit der Salze getrennt werden. Die dem fast unlöslichen Kalksalz entsprechende Säure soll als o-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäure A (A-Säure) und die dem löslichen Kalksalz entsprechende Säure als o-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäure B (B-Säure) bezeichnet werden. Zur Darstellung und Trennung dieser zwei Säuren verfährt man wie folgt:

100 Thle. o-Tolyl-β-naphtylamin werden bei 10 bis 50° C. in 500 Thln. Schwefelsäuremonohydrat gelöst und die erhaltene Lösung bei dieser Temperatur stehen gelassen, bis eine Probe derselben sich in klarer verdünnter NaOH klar gelöst; dies erfolgt bei 10 bis 20° C. nach zwei bis vier Tagen und bei 40° C. schon nach 12 Stunden. Beim Eingiessen der Lösung in 1000 Thle. kaltes Wasser scheidet sich das Gemisch von Sulfosäuren als harzförmige, bald erstarrende Masse aus, welche durch Filtration von der sauren Mutterlauge getrennt wird, und dann durch Aufkochen mit 2000 Thln. Wasser und genügender Menge Natronlauge in eine Lösung der Natronsalze verwandelt wird. Beim Hinzufügen einer Lösung von Chlorcalcium bilden sich die Kalksalze, wovon ein Theil krystallinisch ausgeschieden wird; derselbe wird abfiltrirt und so lange mit kochendem Wasser ausgezogen, bis das Filtrat beim Hinzufügen von Sodalösung keinen Niederschlag mehr giebt. Im Rückstande findet sich das Kalksalz der A-Säure und im Filtrat dasjenige der B-Säure. Aus beiden bekommt man durch Behandlung mit heisser Sodalösung leicht die entsprechenden Natronsalze, welche sich beim Erstarren krystallinisch ausscheiden.

Das Filtrat von dem Natronsalz der B-Säure enthält eine dritte Substanz gelöst, welche sich beim Verdünnen der Lösung und Versetzen mit Säure als harzige, bald erstarrende Masse ausscheidet;

dieselbe ist in kaltem Wasser unlöslich; beim Kochen derselben mit Wasser trübt sich dieses scheinbar, ohne dass Lösung eintritt; dieser Körper ist nicht weiter untersucht worden.

Die Analyse ergab für das Natriumsalz der A-Säure folgende Resultate:

Gefunden: Na 6,72 Proc. Berechnet 6,86 Proc. Das Salz krystallisirt in weissen kugelförmigen Drusen, die unter dem Mikroskop aus einer Reihe langer rechtwinkliger Platten zusammengesetzt erscheinen.

In 100 Thln. Wasser von 15° C. lösen sich 2,2 Thle., in heissem Wasser ist das Natronsalz etwas leichter löslich.

Das Kalksalz der A-Säure bildet schöne silberglänzende, nadelförmige Blättchen; es ist in heissem Wasser beinahe unlöslich und kann ebenso wie das in heissem Wasser sehr schwer lösliche Baryumsalz zur Trennung der beiden isomeren Sulfosäuren verwendet werden.

Aus der Lösung des Natronsalzes fällt auf Zusatz von Essigsäure die freie Säure in Form feiner silberglänzender Blättchen aus, welche sich in kaltem Wasser schwer lösen.

Die Analyse ergab für das Natriumsalz der B-Säure folgende Zahlen:

Gefunden: Na 6,79 Proc. Berechnet: 6,86 Proc. Dieses Salz scheidet sich beim Versetzen einer Lösung des Kalksalzes mit verdünnter Sodalösung aus der heiss filtrirten Lösung in schönen silberglänzenden Blättchen aus, welche in kaltem Wasser ungefähr die gleiche Löslichkeit zeigen, wie das entsprechende Salz der A-Säure. In 100 Thln. Wasser von 15° C. lösen sich 2,09 Thle., in wärmerem Wasser mehr; das Kalksalz und das Barytsalz sind beide in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und bilden silberglänzende Blättchen. Die freien o-Tolyl-β-naphtylamin-A- und B-sulfosäuren sind beide in Wasser schwer, in Alkohol uud Aether leicht lösliche Verbindungen. Die alkoholische Lösung trübt sich beim Mengen mit Wasser. Diese A- und B-Säuren lassen sich durch die aus ihnen erhältlichen Farbstoffe genügend charakterisiren.

Ganz allgemein sind die von der A-Säure sich ableitenden Farbstoffe durch blauen, die der B-Säure entstammenden Farbstoffe durch gelben Stich ausgezeichnet. So z. B. liefert ein Molecül eines Tetrazodiphenylsalzes mit einem Molecül o-tolyl-β-naphtylamin-A-sulfosaurem Natrium und einem weiteren Molecül naphthionsaurem Natrium ein ungebeizte Baumwolle roth mit ausgeprägtem blauen Stich färbenden Farbstoff, die entsprechende Verbindung mit B-Säure liefert ein Roth mit gelbem Stich.

Die A-Säure in Form eines löslichen Salzes angewendet, giebt mit Diazobenzolsulfosäure ein schönes Gelbroth, mit Diazonaphthionsäure ein schönes Blauroth.

Die Salze der B-Säure geben mit Diazobenzolsulfosäure ein unreines Blauroth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von zwei isomeren o-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren, darin bestehend, dass man o-Tolyl-β-naphtylamin mit der drei- bis fünffachen Menge Schwefelsäuremonohydrat bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur sulfurirt und hierauf das so gewonnene, aus den beiden genannten Sulfosäuren bestehende Product in die Kalksalze dieser Säure überführt, welche mittelst ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser von einander getrennt werden.

Nr. 57491. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von zwei Nitro-β-naphtylaminen.

Dr. R. Hirsch in Berlin.

Vom 25. Juni 1890 ab.

In der Patentschrift Nr. 30989 ist ein Verfahren beschrieben, nach welchem durch Eintragen der Nitrate primärer aromatischer Amine in stark abgekühlte Schwefelsäure fast ausschliesslich die betreffenden m-Nitroderivate erhalten werden. Es ist in der Beschreibung nur die Darstellung des m-Nitroanilins, m-Nitro-o- und m-Nitro-p-toluidins erwähnt. Indess bemerkt bereits Friedländer (Fortschr. d. Theerfarbenfabr., S. 531), dass sich nach jenem Verfahren nicht ausschliesslich die m-Verbindungen bilden.

Versucht man in gleicher Weise α-Naphtylamin zu nitriren, so ist das Product der Reaction ein schwarzes Harz, aus welchem nur mit Mühe etwa 10 Proc. Nitronaphtylamin isolirt werden können.

Ganz anders verläuft die Reaction bei dem β-Naphtylamin. Es bilden sich hierbei zwei Nitronaphtylamine, welche sich von den bis jetzt bekannten dadurch auszeichnen, dass die Nitrogruppe auf der einen, die Amidogruppe auf der anderen Seite des Molecüls steht. Die Nitrogruppe nimmt die α-Stellung ein, denn beim Kochen der Diazoverbindungen der neuen Nitronaphtylamine wird α-Nitronaphtalin gebildet. Sie steht in der anderen Kernhälfte, da die durch Reduction zu erhaltenden Naphtylendiamine von den bis jetzt bekannten Naphtylendiaminen (1 : 2 und 2 . 4) verschieden sind. Dasjenige Nitronaphtylamin, welches als Hauptproduct der Reaction gebildet wird, giebt ein gelbes schwefelsaures Salz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich beim Eingiessen der Nitrirungsmasse in kaltes Wasser ausscheidet.

Die aus diesem Salz dargestellte Base wird nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol in schönen, rothen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 143° erhalten; ihre Acetylverbindung schmilzt bei 197°. Die Salze werden durch Wasser theilweise dissociirt

und die Diazotirung gelingt deswegen nur in stark saurer Lösung. Das durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhaltene Nitronaphtol bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 148°.

Das aus diesem Nitronaphtylamin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene Naphtylendiamin giebt ein in überschüssiger Salzsäure schwer lösliches Salz und wird am besten in dieser Form abgeschieden.

Die Lösung desselben wird durch Eisenchlorid in der Kälte schwach violett gefärbt und giebt beim Kochen damit einen schwarzvioletten Niederschlag. Die freie Base ist ölig; sie liefert eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 260°, welche in Alkohol schwer, in Essigsäure leicht löslich ist.

Durch Sulfiren des Naphtylendiamins mit rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen über 100° bildet sich als Hauptproduct eine in kaltem Wasser schwer lösliche Monosulfosäure, welche aus heissem Wasser in wasserhaltigen Nadeln krystallisirt, die, mit ungenügenden Mengen Wasser gekocht, sich in charakteristischer Weise in kurze schwere Prismen verwandeln.

Die Salze zeigen eine blauviolette Flourescenz.

Aus der Mutterlauge, aus welcher sich das schwefelsaure Salz des oben beschriebenen Nitronaphtylamins abgeschieden hat, wird durch Neutralisiren ein zweites Nitronaphtylamin erhalten, welches sich von dem ersten durch den bei 195° liegenden Schmelzpunkt und durch grössere Löslichkeit unterscheidet. Ob zum Krystallisiren Alkohol, Essigsäure oder Benzol angewendet wird, ist ziemlich gleichgültig.

Auch die Salze sind leichter löslich und beständiger als die der zuerst beschriebenen Isomeren.

Es kann die Trennung auch durch partielles Ausfällen der heissen sauren Lösungen mit kohlensaurem Natron erfolgen. Zuerst scheidet sich das schwerer lösliche Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt 143° in Nädelchen ab. Wenn eine filtrirte Probe bei weiterem Zusatz von kohlensaurem Natron nicht mehr in Nadeln, sondern ölig ausfällt, filtrirt man ab.

Die Acetylverbindung des Nitronaphtylamins vom Schmelpunkt 105° schmilzt ebenso wie die des Isomeren bei 197°. Beim Verseifen beider mit verdünnter Schwefelsäure wird indess das Ausgangsproduct mit dem Schmelzpunkt 143° bezw. 105° wieder erhalten.

Beispiel: 10 kg salpetersaures β-Naphtylamin werden ganz langsam in kleinen Portionen in 40 kg Schwefelsäuremonohydrat eingetragen, welches auf 0° abgekühlt ist. Von Zeit zu Zeit wird das durch die Reaction gebildete Wasser durch Zugabe entsprechender Mengen rauchender Schwefelsäure aufgehoben; hierzu werden ca. 20 kg Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3-Gehalt verbraucht. Nach beendetem Eintragen wird die Sulfurirungsmasse mit 500 Liter Wasser vermischt und heiss von ausgeschiedenem Harz filtrirt. Beim Abkühlen

krystallisirt das Sulfat des Nitronaphtylamins vom Schmelzpunkt 143⁰ aus, welches von der sauren Mutterlauge getrennt wird. Diese wird zu etwa $^5/_6$ mit Kalkmilch neutralisirt, heiss vom abgeschiedenen Gyps abfiltrirt, und durch Neutralisiren mit Natronlauge wird das Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt 105^0 gefällt.

Patentanspruch: Darstellung eines Gemisches der Nitro-β-naphtylamine vom Schmelzpunkt 143^0 und vom Schmelzpunkt 105^0 durch Eintragen von salpetersaurem β-Naphtylamin in kalte concentrirte Schwefelsäure und Trennung desselben durch die grössere Löslichkeit des Isomeren vom Schmelzpunkt 105^0 oder seiner Salze, oder durch theilweises Ausfällen der Base aus sauren Lösungen.

Nr. 57525. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von 2.3-Dioxynaphtalin.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 3. August 1890 ab.

Beim Verschmelzen der β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salze) mit etwa der doppelten Menge Aetznatron entsteht bei 240 bis 280^0 C. eine Dioxynaphtalinmonosulfosäure (im Nachfolgenden als Dioxynaphtalinmonosulfosäure R bezeichnet), deren Natronsalz in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirt.

Bei weiterem Verschmelzen dieser Dioxynaphtalinmonosulfosäure R bei höherer Temperatur und Anwendung grösserer Mengen Aetznatron entsteht nicht, wie zu erwarten, ein Trioxynaphtalin, sondern als einzig greifbares Product ein bisher unbekanntes Dioxynaphtalin.

Es hat sich ferner gezeigt, dass es hierbei nicht nöthig ist, die Dioxynaphtalinmonosulfosäure R zuvor in reinem Zustande abzuscheiden, sondern dass man auch, direct von der β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz) ausgehend, durch gesteigerte Einwirkung des Aetzalkalis zum Dioxynaphtalin gelangen kann, wobei die Dioxynaphtalinmonosulfosäure als Zwischenproduct auftritt.

Endlich kann man dasselbe Dioxynaphtalin durch Erhitzen des Natronsalzes der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R für sich oder mit Mineralsäuren gewinnen.

Das neue Dioxynaphtalin ist in Folge seiner grossen Krystallisationsfähigkeit leicht von den begleitenden Verunreinigungen zu trennen und zeichnet sich dadurch aus, dass es, in Farbencomplexe verschiedenster Art eingeführt, diesen den Charakter von Beizenfarbstoffen verleiht. Die Analyse ergab 74,94 Proc. C. und 5,16 Proc. H (berechnet 75 Proc. C. und 5 Proc. H), der Schmelzpunkt desselben liegt bei 160 bis 161^0 C., mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung eine intensive Blaufärbung.

Seiner Entstehung und seinen Eigenschaften nach ist der neue Körper als 2.3-Dioxynaphtalin zu bezeichnen.

Die nachfolgende Tabelle giebt eine vergleichende Zusammenstellung der bekannten Dioxynaphtaline mit dem 2:3-Dioxynaphtalin:

Dioxynaphtalin	Dargestellt aus	Literatur	Schm.-P. Krystallform	Reaction einer kalten wässerigen Lösung 1:1000 mit Eisenchlorid
1.2	β-Naphtochinon durch Reduction	Liebermann u. Jacobson, Ann. **211**, 58. Liebermann, Ber. **14**, 1313.	60° Blättchen	schwache gelbbräunliche Färbung
1.4	α-Naphtochinon durch Reduction	Groves, Ann. **167**, 359. Plimpton Chem. Soc. **37**, 365.	176° Nadeln	
1.5	Armstrong's Naphtalindisulfosäure, durch Aetznatronschmelze	Bernthsen und Semper, Ber. **20**, 938. Ewer u. Pick, Patent Nr. 41931.	258 bis 260° Nadeln	Ausscheidung weisser Flocken
1.6 (2.5)	β_1-α-Naphtalindisulfosäure, β-Naphtolsulfosäure entsprechend der β-Naphtylaminsulfosäure des Patentes Nr. 29084	Ewer und Pick, Patent Nr. 45229. Claus, Journ. f. pr. Chem. **39**, 315.	135,5° Blättchen	blaue Färbung, welche jedoch sofort verschwindet und dem Auftreten eines farblosen Niederschlages weicht
1.7 (2.8)	β-Naphtol-α-sulfosäure Patent Nr. 18027	Emmert, Ann. **241**, 368.	17 Nadeln	dunkelblaue Färbung, nach kurzer Zeit blauer Niederschlag
1.8	Naphtosulton	Erdmann, Ann. **247**, 356.	190° Nadeln	weisser flockiger Niederschlag, bald dunkelgrün werdend
2.6	β-Naphtol ulfosäure (Schäffer)	Emmert, Ann. **241**, 368.	216° Blättchen	gelbliche Fällung
2.7	α-Naphtalindisulfosäure	Ebert u. Merz, Ber. **9**, 609. Weber, Ber. **14**, 2206.	180° Nadeln	
2.3	β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz) Dioxynaphtalinmonosulfosäure R		160 bis 161° Blättchen	intensiv blaue Lösung, welche stundenlang stehen bleibt

I.

Darstellung des 2.3-Dioxynaphtalins durch Verschmelzen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R mit Aetzalkalien.

Die Dioxynaphtalinmonosulfosäure R erhält man durch etwa dreistündiges Verschmelzen einer Mischung von 6 kg Aetznatron, 0,8 Liter Wasser und 3 kg β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz) bei 240 bis 280° C. Die Schmelze ist zu unterbrechen, wenn die nach dieser Zeit von zehn zu zehn Minuten gezogenen Proben, mit 10 Proc. Salzsäure angesäuert, aufgekocht und filtrirt, beim Aussalzen mit Kochsalz eine Zunahme an dioxynaphtalinmonosulfosaurem Natron nicht mehr erkennen lassen.

Man säuert hierauf die gesammte Schmelze mit 10 Proc. Salzsäure an, kocht auf, filtrirt und sättigt das Filtrat mit Kochsalz. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Natronsalz der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R wird durch Lösen in heissem Wasser und Ausscheiden mit Kochsalzlösung gereinigt; es stellt farblose glänzende Blättchen dar.

10 kg des so erhaltenen Natronsalzes der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R werden in eine auf 250° C. erhitzte Mischung von 20 kg Aetznatron und 2,5 Liter Wasser eingetragen; man steigert hierauf die Temperatur auf 300 bis 320° C. und erhält die Schmelze bei dieser Temperatur etwa eine Stunde, bezw. so lange, bis die von Zeit zu Zeit gezogenen Proben nach dem Ansäuern mit Salzsäure eine Zunahme an ätherlöslichem Product nicht mehr erkennen lassen.

Die Schmelze wird hierauf in eine Mischung von 26 kg Schwefelsäure (66° B.) und 200 Liter Wasser eingetragen. Nach dem Aufkochen wird heiss filtrirt, das erkaltete Filtrat wird mit Aether oder Fuselöl extrahirt.

Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Oel mit Wasser ausgekocht und das aus dem erkalteten Filtrat ausgeschiedene Dioxynaphtalin durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Dasselbe bildet, so dargestellt, grosse farblose Blätter vom Schmelzpunkt 160 bis 161°, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind; in heissem Wasser lösen sich dieselben reichlich, und auch von Alkohol, Aether und Fuselöl werden sie leicht aufgenommen.

II.

Darstellung des 2.3-Dioxynaphtalins durch Verschmelzen der β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz) mit Aetzalkalien.

In eine auf ca. 200° C. erhitzte Lösung von 40 kg Aetznatron und 5 Liter Wasser werden unter fortwährendem Rühren allmählich 10 kg R-Salz eingetragen.

Man steigert hierauf die Temperatur auf 300 bis 320° C. und erhält die Schmelze auf dieser Temperatur, bis eine weitere Zunahme an ätherlöslichem Product in einer mit Salzsäure angesäuerten Probe nicht mehr wahrzunehmen ist, welcher Punkt nach etwa zwei- bis

dreistündigem Erhitzen erreicht wird. Die Schmelze wird hierauf in eine Mischung von 150 kg Salzsäure (25 Proc. HCl) und 150 Liter Wasser eingetragen; man kocht bis zum Aufhören der Entwickelung von schwefliger Säure und extrahirt nach dem Erkalten mit Aether oder Fuselöl: die weitere Aufarbeitung geschieht wie in Beispiel I angegeben. Wird bei dieser Schmelze oder bei dem in Beispiel I angegebenen Verfahren die Temperatur zwischen 280 bis 300° C. gehalten, so wird die Bildung des Dioxynaphtalins wesentlich verlangsamt; bei Temperaturen über 330° treten Zersetzungsproducte auf.

III.

Darstellung des 2.3-Dioxynaphtalins durch Erhitzen des Natronsalzes der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R für sich oder mit Mineralsäuren unter Druck.

10 kg Natronsalz der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R werden mit 100 kg einer 25 procentigen Schwefelsäure im geschlossenen Druckgefäss auf 200° C. 12 Stunden erhitzt bezw. so lange, bis eine Probe, nach dem Abkühlen mit Aether extrahirt, in der wässerigen, mit Alkali übersättigten Flüssigkeit bei Zusatz von Diazobenzolchlorid keine Farbstoffbildung mehr giebt.

Der Bombeninhalt wird nach dem Erkalten filtrirt; der auf dem Filter bleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Bei Anwendung einer Schwefelsäure von weniger als 25 Proc. ist entsprechend länger und höher zu erhitzen. Verwendet man dagegen eine Schwefelsäure von etwa 35 bis 50 Proc., so genügt ein sechs- bis siebenstündiges Erhitzen auf 160 bis 170° C.; ebenso bei Anwendung einer etwa 35 procentigen Salzsäure.

Die Zersetzung des Natronsalzes der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R durch blosses Erhitzen desselben beginnt bei etwa 230° C. (Temperatur des Luftbades).

Das entstehende Dioxynaphtalin wird hierbei direct als Sublimat in Krystallen erhalten.

Durch höhere Temperatur wird die Zersetzung beschleunigt, man kann bis 340° C. erhitzen, ohne dass Verkohlung der zurückbleibenden Sulfosäure eintritt. Vortheilhaft ist es, das entstehende Dioxynaphtalin durch Einleiten von erhitztem Dampf aus dem Sublimirapparat zu entfernen und in geeigneter Weise zu condensiren.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des 2.3-Dioxynaphtalins, darin bestehend, dass man das beim Verschmelzen von β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salze) mit Aetzalkalien bei 240 bis 280° C. entstehende Natronsalz der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, oder die β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz) direct mit Aetzalkalien bei 280 bis 320° C. verschmilzt.

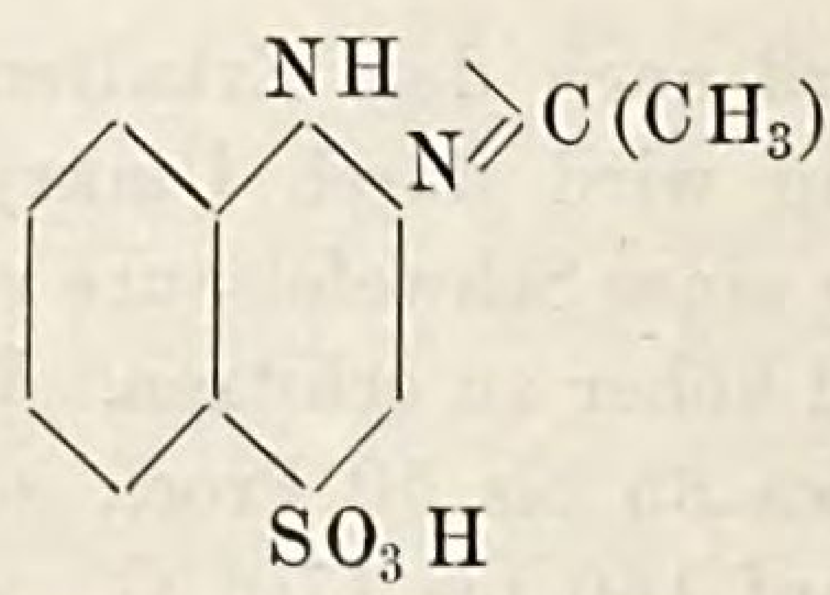
2. Verfahren zur Darstellung des 2.3-Dioxynaphtalins, darin bestehend, dass man das beim Verschmelzen von β-Naphtol-α-disulfosäure (R-Salz) mit Aetzalkalien bei 240 bis 280° C. entstehende Natronsalz der Dioxynaphtalinmonosulfosäure R mit Mineralsäuren unter Druck oder für sich erhitzt.

Nr. 57942. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure.

Dr. Martin Lange in Amersfoort (Holland).

Vom 21. September 1890 ab.

Behandelt man die Orthonaphtylendiaminsulfosäure (Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 1720) mit Acetylirungsmitteln, wie Eisessig oder Essigsäureanhydrid, so entsteht eine Acetylverbindung dieser Substanz, welche in Wasser leicht löslich ist und sich daraus mit Kochsalz ausfällen lässt. Wird diese Verbindung für sich allein erhitzt oder in der Wärme mit Mineralsäuren behandelt, so geht sie unter Bildung von Essigsäure, bezw. Wasser in eine Anhydroverbindung über, welcher die Formel:



zukommt.

Direct erhält man die letztere Verbindung, wenn man auf die Naphtylendiaminsulfosäure Acetylchlorid einwirken lässt, indem beide Phasen der Reaction neben einander verlaufen.

Beispiel I.

238 Thle. Natriumdiaminsulfosäure, 204 Thle. Essigsäureanhydrid, 82 Thle. Natriumacetat werden unter Zusatz von so viel Eisessig, dass ein dicker Brei entsteht, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und, nachdem die Acetylverbindung quantitativ gebildet worden ist, mit 500 Thln. concentrirter Salzsäure versetzt und noch einige Zeit erwärmt.

Alsdann ist die ganze Masse zu einem dicken Brei feiner Nadeln erstarrt. Man schüttet darauf Wasser und filtrirt die sehr schwer lösliche Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure ab. Zur Reinigung löst man dieselbe in Soda und fällt mit Salzsäure. Schliesslich krystallisirt man aus einer Acetatlösung um.

Beispiel II.

238 Thle. Naphtylendiaminsulfosäure werden mit 500 Thln. Eisessig und 82 Thln. Acetat einige Stunden auf 100 bis 130° erhitzt.

Es entsteht auch hier eine Acetylverbindung der Naphtylendiaminsulfosäure, deren Ueberführung in die Anhydroverbindung nach Beispiel I. mit Säuren oder aber durch Abdestilliren des überschüssigen Eisessigs und Erhitzen des Rückstandes auf 180 bis 200° bewirkt wird; die weitere Aufarbeitung geschieht wie in Beispiel I.

Beispiel III.

238 Thle. Naphtylendiaminsulfosäure werden mit 80 Thln. Acetylchlorid unter Zusatz von Eisessig als Lösungsmittel auf dem Wasserbade erwärmt. Die direct entstehende Anhydroverbindung wird wie sonst verarbeitet.

Die Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure bildet feine farblose Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser oder Alkohol lösen. Mit Alkalien bildet die Säure leichtlösliche Salze. Die Substanz ist von grosser Beständigkeit.

Selbst schmelzende Alkalien wirken nur langsam unter Bildung einer Oxyanhydroverbindung ein.

Die Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure hat antipyretische, sowie antiseptische Eigenschaften.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure durch Acetyliren der o-Naphtylendiaminsulfosäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1720) mittelst Eisessig oder Essigsäureanhydrid und darauf folgende Ueberführung der entstandenen Acetylverbindung in die Anhydroverbindung mittelst Mineralsäuren oder durch Erhitzen derselben auf 180 bis 200°.
2. Verfahren zur Darstellung von Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure durch Behandeln von Orthonaphtylendiaminsulfosäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1720) mit Acetylchlorid.

Nr. 58227. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α-Nitro-α-naphtylamin.

Dr. Martin Lange in Amersfoort (Holland).

Vom 6. September 1890 ab.

Die α-Naphtyloxaminsäure (Ballo, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 247), welche man auch durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Oxalsäure erhalten kann, lässt sich durch Behandeln mit Salpetersäure in eine nahezu einheitliche Mononitroverbindung überführen. Dabei entsteht beinahe ausschliesslich die α-Nitro-α-naphtyloxaminsäure der Formel:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup NH\,COCO_2H\ (1) \\ \diagdown NO_2\ (4) \end{matrix}$$

Bei der Nitrirung hat man nur dafür zu sorgen, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, da alsdann der Rest der Oxalsäure angegriffen und das Nitro-α-naphtylamin weiter nitrirt wird. Die Concentration der Salpetersäure ist nicht von wesentlichem Einfluss auf das Ergebniss. Auch kann mit Gemengen von Schwefelsäure und Salpetersäure gearbeitet oder die Oxaminsäure in einem Lösungsmittel nitrirt werden.

Beispiel I.

10 Thle. α-Naphtyloxaminsäure werden allmählich in 60 Thle. concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) eingetragen. Die eingetragenen Portionen lösen sich langsam unter Erwärmen auf, während man die Temperatur durch äussere Wasserkühlung des Gefässes bei 30 bis 40° erhält. Bevor noch die ganze Menge Oxaminsäure eingetragen ist, beginnt die Ausscheidung der Nitroverbindung. Zum Schluss erstarrt die ganze Masse zu einem Brei feiner, hellgelber Nadeln. Man lässt noch einige Zeit stehen, giesst alsdann in Wasser und filtrirt die Nitro-α-naphtyloxaminsäure ab. Durch Auswaschen mit Wasser erhält man dieselbe rein.

Beispiel II.

In ein Gemenge von 200 Thln. Schwefelsäure von 50° B. (Kammersäure) und 50 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) trägt man bei 30 bis 40° allmählich 80 Thle. α-Naphtyloxaminsäure ein.

Der Vorgang ist im wesentlichen derselbe, wie in Beispiel I. angegeben. Bei dieser Operationsweise wird indess die Salpetersäure besser ausgenutzt.

Nach Beendigung der Nitrirung verdünnt man wiederum mit Wasser und filtrirt.

Man erhält die Nitro-α-naphtyloxaminsäure in feinen, hellgelben Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösen. Sie schmilzt bei ca. 190 bis 195°. In Ammoniak oder Alkalien löst sie sich leicht auf.

Die Lösungen sind gelb gefärbt. Erwärmt man die alkalischen Lösungen der Nitro-α-naphtyloxaminsäure, so findet Zersetzung der Nitronaphtyloxaminsäure unter Abscheidung von α-Nitro-α-naphtylamin statt, indem der Rest der Oxalsäure aus dem Molecül austritt. Den gleichen Effect erzielt man durch Kochen der Nitro-α-naphtyloxaminsäure mit verdünnten Mineralsäuren.

Das so entstehende Nitro-α-naphtylamin

$$C_{10}H_6\begin{cases} NH_2 & (1) \\ NO_2 & (4) \end{cases}$$

ist identisch mit dem von Liebermann dargestellten α-Nitro-α-naphtylamin (Ann. 183, 232). Es krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei ca. 190° schmelzen. In verdünnten Säuren löst es sich in der

Wärme. Durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge geht es in Nitro-α-naphtol über. Beim Behandeln mit salpetriger Säure diazotirt es sich. Durch Reduction entsteht daraus das α-α-Naphtylendiamin. (Liebermann, Ann. 183, 238.)

Es ist noch hervorzuheben, dass die Naphtyloxaminsäure sich durch die beschriebene einfache Nitrirungsweise quantitativ in die α-Nitro-α-naphtyloxaminsäure, deren Verseifung sehr leicht gelingt, überführen lässt, und dass man dabei ausschliesslich α-Nitronaphtylamin erhält.

Weit umständlicher ist die Erzeugung des α-Nitronaphtylamins nach der von Liebermann gegebenen Methode.

Bei dieser ist es erforderlich, die Nitrirung des Acetnaphtalids in einem Lösungsmittel vorzunehmen und die etwa zu gleichen Theilen entstehenden Isomeren in umständlicher Weise zu trennen.

Das vorerwähnte Verhalten der Nitro-α-naphtyloxaminsäure gegen Säuren und Alkalien wird zur technischen Darstellung des Nitro-α-naphtylamins benutzt.

Beispiel I.

In 100 Thle. 15 proc. verdünnte Schwefelsäure werden 10 Thle. Nitro-α-naphtyloxaminsäure eingetragen und zum Sieden erhitzt. Nach mehrstündigem Kochen hat sich die Nitro-α-naphtyloxaminsäure zum grössten Theil unter Abspaltung von Oxalsäure in α-Nitro-α-naphtylamin umgesetzt. Dasselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt.

Beispiel II.

10 Thle. Nitro-α-naphtyloxaminsäure werden unter Zusatz von Ammoniak und unter Erwärmen in Wasser gelöst und in die filtrirte siedende Flüssigkeit allmählich Natronlauge oder Soda eingetragen, bis kein Nitronaphtylamin mehr ausfällt. An Stelle von Natronlauge oder Soda kann man auch Kalilauge oder Kaliumcarbonat anwenden. Das abgeschiedene α-Nitro-α-naphtylamin wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt.

Sowohl die Nitro-α-naphtyloxaminsäure als auch das α-Nitro-α-naphtylamin sollen in der Farbenfabrikation verwendet werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Nitro-α-naphtylamin durch Nitriren von α-Naphtyloxaminsäure mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure und darauf folgendes Verseifen der Nitrooxaminsäure mit Alkalien, Alkalicarbonaten oder Säuren in der Wärme.

Nr. 58614. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtoxylessigsäure und einer Sulfosäure derselben.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 12. Juli 1890 ab.

Durch Einwirkung von Chloressigsäure (Bromessigsäure) auf α- oder β-Naphtol sind von Spica (Gaz. chim. ital. **16**, 438, 441) eine α- und eine β-Naphtoxylessigsäure (Naphtylglycolsäure) dargestellt worden, von der Formel:

$$C_{10}H_7 - O - CH_2 - CO_2H.$$

In gleicher Weise entstehen Sulfoderivate derselben, wenn man Chloressigsäure auf Naphtolsulfosäure unter geeigneten Bedingungen einwirken lässt; so erhält man z. B. aus der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure eine β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure:

$$C_{20}H_6 \begin{cases} OCH_2CO_2H \\ SO_3H \end{cases}$$

Zu technischer Verwendung sind derartige Glycolsäurederivate bis jetzt nicht gelangt; jedoch leiten sich von denselben durch Nitrirung und Reduction neue aromatische Glycolsäuren ab, welche gleichzeitig den Charakter des (α-)Naphtylamins, eines Naphtoläthers und einer Carbonsäure in sich vereinigen und einer ausgedehnten technischen Anwendung fähig sind. Insbesondere vermögen sie sich mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu neuen Farbstoffen zu vereinigen, welche sich vor den bekannten Azofarbstoffen durch neue Eigenschaften auszeichnen.

Im Nachfolgenden werden die aus β-Naphtoxylessigsäure und aus β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure (Schäffer) gewonnenen Verbindungen beschrieben.

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf β-Naphtoxylessigsäure entsteht eine Mononitroverbindung. Wird dieselbe mit Reductionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Zink und Salzsäure, in saurer Lösung behandelt, so tritt in normaler Weise Reduction ein. Das entstehende Product ist jedoch zunächst nicht die correspondirende Amidoverbindung, sondern ein inneres Anhydrid derselben, das α-Amido-β-naphtoxylessigsäureanhydrid,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH - CO \\ \quad\quad\;\; | \\ O \,-\!-\!-\, CH_2 \end{cases}$$

eine wenig reactionsfähige und insbesondere gegen Diazoverbindungen indifferente Verbindung. Dieselbe geht alsdann durch Hydratisirung, z. B. Erhitzen mit Alkali, in die α-Amido-β-naphtoxylessigsäure,

$$C_{10}H_6\langle{}^{NH_2}_{O - CH_2CO.OH}$$

bezw. ein Salz derselben über.

In entsprechender Weise leitet sich von der β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure ab die α-Amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosäure:

$$C_{10}H_5(SO_3H)\langle{}^{NH_2}_{O - CH_2 - CO_2H}$$

und deren inneres Anhydrid, dessen Natronsalz der Formel:

$$C_{10}H_5(SO_3Na)\langle{}^{NH - CO}_{O - CH_2}$$

entspricht.

Die Darstellung der neuen Verbindung ist aus folgenden Beispielen ersichtlich:

Beispiel I.

α-Amido-β-naphtoxylessigsäure.

1 kg β-Naphtoxylessigsäure wird unter Umrühren in 3 Liter Salpetersäure von 40° B. bei 15 bis 20° C. eingetragen und die Mischung noch etwa 12 Stunden lang bei gleicher Temperatur weitergerührt. Man giesst dann in etwa 6 Liter Eiswasser, filtrirt die ausgewaschene Nitrosäure ab, wäscht mit Wasser nach, presst und trocknet oder reinigt sie erforderlichenfalls durch Umkrystallisiren.

Die gebildete α-Nitro-β-naphtoxylessigsäure bildet derbe blassgelbe Nadeln, die bei 190 bis 192° schmelzen. Sie ist wenig löslich in kochendem Wasser, leicht hingegen bei Siedehitze in Essigsäure, Eisessig oder Alkohol. In heisser Sodalösung ist sie leicht löslich, beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz in blassgelben langen Nadeln ab.

1 kg der fein gepulverten α-Nitro-β-naphtoxylessigsäure wird in eine kochende Lösung von 3 kg Zinnchlorür in 3 Liter concentrirter Salzsäure von 1,19 spec. Gew. eingetragen und einige Zeit im Sieden erhalten; nach dem Erkalten der Mischung und Verdünnen derselben mit Wasser wird das abgeschiedene Amidonaphtoxylessigsäureanhydrid abfiltrirt, ausgewaschen, abgepresst und noch feucht in eine Mischung von etwa 4 Gewichtstheilen Natronlauge von 40° B. mit 3 bis 4 Thln. Wasser eingetragen. Durch kurzes Kochen mit Natronlauge wird das Natronsalz der α-Amido-β-naphtoxylessigsäure gebildet, welches sich beim Erkalten, eventuell auch schon theilweise in der Hitze, in Form von schwach bräunlich gefärbten, glänzenden Nädelchen abscheidet, die abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, gepresst und feucht verwendet oder eventuell vorsichtig getrocknet werden.

Das α-amido-β-naphtoxylessigsaure Natron ist in kaltem Wasser mässig, in heissem Wasser sehr leicht löslich. Versetzt man eine gut gekühlte Lösung desselben vorsichtig mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, offenbar von

freier Amidosäure, welcher sich indess bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen, in das Anhydrid verwandelt.

Dieses auch intermediär entstehende α-Amido-β-naphtoxylessigsäureanhydrid bildet in reiner Form weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 200 bis 205^0 (etwa), welche in Wasser kaum, schwer in Aether oder kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol oder in kaltem Eisessig löslich sind. Es reagirt zum Unterschied von der hydratisirten Verbindung nicht mit Diazoverbindungen.

Beispiel II.

α-Amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosäure.

a) Darstellung der β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure aus Schäffer'scher β-Naphtol-β-sulfosäure.

1 kg β-naphtolsulfosaures Natron, $C_{10} H_6 (OH) SO_3 Na$ (Schäffer), wird in 5 Liter kochendem Wasser unter Zusatz von 0,42 Liter Natronlauge von 40^0 B. gelöst und mit einer Lösung von chloressigsaurem Natron versetzt, welche durch vorsichtiges Neutralisiren einer Lösung von $^1/_2$ kg Monochloressigsäure in $^1/_2$ Liter Wasser und 0,4 Liter Natronlauge von 40^0 B. erhalten wird. Man erhitzt diese Mischung sechs bis acht Stunden im Wasserbade; dabei scheidet sich das neutrale Natronsalz der β-Naphtoxylessigsulfosäure in tafelförmigen Krystallen ab. Man filtrirt dieselben nach dem Erkalten ab und entfernt unveränderte Schäffer'sche Säure in folgender Weise: Man löst den Rückstand in etwa sechs Liter kochendem Wasser und versetzt mit $^1/_2$ bis $^3/_4$ Liter Natronlauge von 40^0 B., nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene β-naphtoxylessigsulfosaure Natron abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, bis eine Probe desselben in Wasser gelöst mit Diazoverbindungen keine Farbreaction mehr giebt.

Das erhaltene β-naphtoxylessigsulfosaure Natron bildet stark glänzende, farblose oder schwach röthlich gefärbte, kurze, rhombische Tafeln, welche sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, hingegen kaum in Alkohol. Es entspricht der Formel:

$$C_{10} H_6 (SO_3 Na) O . CH_2 CO_2 Na.$$

Versetzt man eine heisse Lösung desselben mit einem Ueberschuss von Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten zarte farblose Nädelchen, wahrscheinlich eines sauren Salzes $C_{12} H_9 O_6 SNa$ ab, welches durch Zusatz von Alkali wieder in das neutrale Salz übergeht.

b) Darstellung der α-Amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosäure:

Die Nitrirung des oben beschriebenen naphtoxylessigsauren Natrons kann nach der gleichen Vorschrift wie diejenige der β-Naphtoxylessigsäure selbst (in Beispiel I) vorgenommen werden. Nach dem Eingiessen der Nitrirungsmasse in Eiswasser resultirt eine klare Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von viel Natronlauge und Kochsalz das

Natronsalz der gebildeten Nitrosäure in gelben Nädelchen abscheidet. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Natronlauge.

Zur Reduction löst man 1 kg des Natronsalzes der Nitrosäure in etwa 2 Liter kochendem Wasser, versetzt mit $^1/_2$ Liter Essigsäure (von 20 Proc.) und trägt in die kochende Lösung nach und nach $^1/_2$ kg Eisenpulver ein. Wenn die Lösung nicht mehr gelblich gefärbt ist, wird mit Soda neutralisirt und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich schöne, glänzende Blättchen ab, welche das Anhydrid des α-amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosauren Natrons darstellen, von der Formel:

$$C_{10}H_5(SO_3Na)\left\langle\begin{array}{l} O - CH_2 \\ \quad\;\;\; | \\ NH - CO \end{array}\right. .$$

Dieses Natronsalz ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Zum Zwecke der Hydratisirung erhitzt man 1 kg desselben mit einem Gemisch von 5 Liter Natronlauge (40° B.) und 5 Liter Wasser während etwa einer viertel oder halben Stunde zum Kochen. Hierbei entsteht zunächst eine klare Lösung, welche bald das Natronsalz der Amidonaphtoxylessigsulfosäure theilweise ausscheidet. Man kann dasselbe entweder durch Abpressen oder dergleichen in annähernd reiner Form gewinnen; zweckmässiger aber verwendet man die nach obiger Vorschrift erhaltene Mischung nach dem Verdünnen mit Wasser direct zur Darstellung von Farbstoffen.

Das α-amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosaure Natron ist in Form eines undeutlich krystallinischen Pulvers erhalten worden, welches sich in Wasser sehr leicht, hingegen in Natronlauge sehr schwer löst und durch Mineralsäuren beim Erhitzen in das anhydrische Salz zurückverwandelt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von α-amido-β-naphtoxylessigsauren Salzen, darin bestehend, dass β-Naphtoxylessigsäure nitrirt, die erhaltene Mononitroverbindung mit sauren Reductionsmitteln behandelt und das so zunächst entstandene Anhydrid der Amidonaphtoxylessigsäure durch Einwirkung von Alkalien hydratisirt wird.
2. Verfahren zur Darstellung von α-amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosauren Salzen, darin bestehend, dass man zunächst durch Einwirkung von chloressigsaurem Natron auf β-naphtolsulfosaures Natron (Schäffer) das Natronsalz der β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure darstellt, und dieses nach Maassgabe des Patentanspruchs 1. nitrirt, reducirt und hydratisirt.

Nr. 60103. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Phenylamido-β-naphtol.

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 14. März 1891 ab.

Während durch Schmelzen von Resorcin mit Anilin und salzsaurem Anilin bezw. Chlorzink- oder Chlorcalciumanilin Oxydiphenylamin entsteht, gelingt es nicht, auf dieselbe Weise aus Dioxynaphtalin (2.7) vom Schmelzpunkt 186° das entsprechende Phenylamido-β-naphtol zu erhalten. Man gewinnt diesen Körper und dessen Homologe durch Erhitzen von Dioxynaphtalin mit freiem Anilin und dessen Homologen.

Zur Darstellung von Phenylamido-β-naphtol verfährt man folgendermaassen:

16 Thle. Dioxynaphtalin werden mit 30 Thln. Anilin 10 Stunden auf 190° erhitzt, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und der Rückstand in ganz verdünnter warmer Natronlauge gelöst. Durch Zusatz von wenig überschüssiger Natronlauge fällt das Natronsalz krystallinisch aus. Das freie Phenol ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus Benzol in schönen weissen Nadeln, die bei 160° schmelzen.

In derselben Weise werden die Homologen erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Phenylamido-β-naphtol durch Erhitzen von Dioxynaphtalin (Schmelzpunkt 186°) mit Anilin.

Nr. 61174. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Diamidonaphtalin-β-disulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. August 1890 ab.

Alén hat durch Reduction von Dinitronaphtalindisulfosäure mit Schwefelammon eine Diamidonaphtalindisulfosäure dargestellt (Beilstein, 3, 1025). Die erstere war durch Nitriren des Naphtalin-α-disulfosäurechlorids (2.7) und Ueberführung des Chlorids in die Säure erhalten (Beilstein, 2, 156).

Die Diamidonaphtalin-α-disulfosäure liefert bei Behandlung mit Nitrit in saurer Lösung keine Tetrazoverbindung, sondern geht in eine nicht reactionsfähige Verbindung über.

Dagegen kann man, von der Naphtalin-β-disulfosäure ausgehend, eine Diamidonaphtalin-β-disulfosäure erhalten, welche eine Tetrazoverbindung liefert, die sich mit Aminen und Phenolen zu werthvollen Diazofarbstoffen vereinigen lässt.

Zur Darstellung der Diamidonaphtalin-β-disulfosäure (welche weiterhin kurz als Diamido-β-säure bezeichnet wird) verfährt man folgendermaassen:

Beispiel I.

326 kg naphtalin-β-disulfosaurer Kalk werden bei 0 bis 10° C. in 2000 kg Schwefelsäuremonohydrat eingerührt, mit einem abgekühlten Gemisch von 200 kg concentrirter Salpetersäure und 200 kg Monohydrat versetzt und nach dreitägigem Stehen bei 20 bis 30° C. in 6000 Liter Wasser gegossen.

Aus der heissen, mit Kochsalz gesättigten Lösung krystallisirt das dinitronaphtalin-β-disulfosaure Natron in kleinen, gelben Krystallen; man filtrirt ab, wäscht mit etwas Salzwasser aus, schlämmt die Dinitroverbindung in ca. 4000 Liter Wasser auf, reducirt mittelst Eisen unter Zusatz geringer Mengen von Essigsäure, fällt nach beendigter Reduction gelöstes Eisen aus, filtrirt nun zu der heissen Lösung 200 kg Salzsäure. Die Diamido-β-säure fällt sofort in farblosen mikroskopischen Kryställchen aus.

Man filtrirt noch heiss ab und erhält auf Zusatz von weiteren 100 kg Salzsäure aus dem erkalteten Filtrat eine kleine Menge einer, wahrscheinlich isomeren, Diamidonaphtalinsulfosäure.

Noch vortheilhafter gestaltet sich die Darstellung der Diamido-β-disulfosäure, wenn man die Mononitronaphtalin-β-disulfosäure zum Ausgangsmaterial wählt. Die Salze derselben lassen sich leicht durch Auskalken bezw. Aussalzen aus der in der Patentschrift Nr. 27346 (Beispie II) angegebenen Nitrirungsmischung gewinnen.

Beispiel II.

376 kg mononitronaphtalin-β-disulfosaures Natron werden bei 0° C. in 3000 kg Schwefelsäuremonohydrat eingerührt und das erkaltete Gemisch von 100 kg concentrirter Salpetersäure und 100 kg Schwefelsäuremonohydrat hinzugegeben. Die gebildete Dinitronaphtalin-β-disulfosäure wird nach dem im Beispiel I. beschriebenen Verfahren weiter verarbeitet.

Beispiel III.

Statt von der reinen β-Disulfosäure auszugehen, kann man auch das Gemisch der α- und β-Säure verarbeiten und die entstandenen Producte trennen.

25 kg Naphtalin werden mittelst 128 kg Schwefelsäure in Disulfosäure übergeführt (Ebert und Merz, Ber. **9**, 592), auf 0° C. abgekühlt und zuerst 500 kg rauchende Schwefelsäure von 60 Proc. SO_3, dann das abgekühlte Gemisch von 400 kg concentrirter Salpetersäure und 400 kg Schwefelsäuremonohydrat hinzugegeben. Man lässt zwei bis drei Tage bei 20 bis 30° C. stehen, giesst in 5000 Liter Wasser, salzt heiss mit

Kochsalz von ca. 25° B. aus, filtrirt sofort von dem sich ausscheidenden dinitronaphtalin-α-disulfosauren Natron ab und sättigt das Filtrat mit Kochsalz. Die Dinitroverbindung des naphtalin-β-disulfosauren Natrons fällt theilweise schon heiss, nach dem Erkalten völlig in kleinen gelben Kryställchen aus.

In analoger Weise kann Glaubersalz zur Trennung der isomeren Säuren benutzt werden. Anstatt die Dinitroverbindungen in vorstehend angegebener Weise zu trennen, kann man auch das durch vollständiges Aussalzen zu erhaltene Gemenge der Dinitroverbindungen mit Eisen und Essigsäure reduciren und die kochende, vom Eisen befreite, auf 5000 Liter gebrachte Lösung des Diamidosulfosäuregemisches mit Salzsäure versetzen. Die Diamidonaphtalin-β-disulfosäure fällt sofort aus, während die α-Verbindung gelöst bleibt und erst nach dem Erkalten auskrystallisirt.

Die Diamidonaphtalin-β-disulfosäure ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich. Ihr Natronsalz ist in 21 Thln. kalten Wassers löslich und krystallisirt in wasserfreien, büschelförmig gruppirten Nadeln. Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht, das Baryumsalz schwer löslich. Durch salpetrige Säure wird die Säure in die gelbe, unlösliche Tetrazoverbindung übergeführt, welche sich in normaler Weise zu Disazofarbstoffen verarbeiten lässt. Mit Diazo- und Tetrazoverbindungen vereinigt sich die Säure ebenfalls zu Farbstoffen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der Diamidonaphtalin-β-disulfosäure durch Ueberführung der Naphtalin-β-disulfosäure (2.6), deren Salze und Mononitroverbindung in Dinitronaphtalin-β-disulfosäure und Reduction der letzteren.
2. Die Abänderung des Verfahrens des Anspruchs 1., welche darin besteht, dass an Stelle von Naphtalin-β-disulfosäure das Ebert und Merz'sche Sulfirungsgemisch zweifach nitrirt und dann entweder aus dem Gemisch der Dinitrosäuren die β-Dinitrosäure mit Kochsalz oder Glaubersalz abgeschieden oder aus dem durch Reduction der gemischten Dinitrosäuren die β-Säure durch partielles Ausfällen mit Mineralsäuren isolirt wird.

Nr. 61730. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1\beta_4$-Naphtalindisulfosäure.

Heinrich Baum.

(Uebertragen auf Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co.)

Vom 26. August 1890 ab.

Die $\beta_1\beta_4$-Naphtalinsulfosäure, welche nach Weinberg (Ber. 20, 2906) einen grossen Theil der Naphtalindisulfosäure von Ebert und

Merz (Ber. 9, 592) ausmacht, wurde bis jetzt nach dem Verfahren von letzteren dargestellt und dabei nur 30 bis 35 Proc. aus dem Gemisch mit ihren Isomeren erhalten. Es entstehen bei diesem Verfahren nicht weniger als drei, wahrscheinlich sogar vier verschiedene isomere Disulfosäuren des Naphtalins, nämlich die Armstrong'sche γ-, die Ewer und Pick'sche $\alpha\beta$-, die $\beta_1\beta_4$-Naphtalindisulfosäure und Spuren der isomeren $\beta_1\beta_3$-Säure.

Bei der Wichtigkeit, welche die aus der $\beta_1\beta_4$-Disulfosäure erhältliche $\beta_1\beta_4$-Naphtolsulfosäure (Säure F) für die Farbentechnik besitzt, ist eine Methode, die eine glattere Bildung dieser Naphtalindisulfosäure ermöglicht, von grossem technischen Werth. Diese Säure lässt sich in sehr guter Ausbeute und ohne Bildung von α-Verbindungen aus der β-Naphtalinmonosulfosäure oder deren Salze erhalten. Es entsteht hierbei nur in ganz untergeordneter Menge die leicht trennbare $\beta_1\beta_3$-Naphtalindisulfosäure. In nachfolgendem werden die beiden Methoden zur Darstellung dieser Säure beschrieben.

Methode I.

Aus β-naphtalinsulfosauren Salzen.

Zu diesem Zwecke werden 230 kg β-naphtalinsulfosaures Natrium in 500 kg Schwefelsäuremonohydrat oder auch in 600 kg engl. Schwefelsäure (66°), welche in einem Rührkessel auf 160 bis 170° C. erhitzt ist, so eingetragen, dass die Temperatur nicht fällt und alsdann die Schmelze sechs bis acht Stunden auf 180° C. gehalten. Hierbei geht die eintretende Sulfogruppe nur in die β-Stellung und man erhält hierbei ein Gemenge der beiden Disulfosäuren ($\beta_1\beta_4$, $\beta_1\beta_3$), in welchem ($\beta_1\beta_4$) weitaus vorherrscht. Erhitzt man nicht weit über 170° C., so wird die Ausbeute an letzterer grösser als beim Erhitzen auf 180° C. Die Schmelze wird nun gekalkt und so weit eingedampft, dass die Lösung ca. 30 Proc. erhält, und erkalten gelassen. Hierbei krystallisirt der allergrösste Theil der $\beta_1\beta_3$-Disulfosäure als schwer lösliches Kalksalz aus; die filtrirte Lösung wird mit der entsprechenden Menge Soda oder Sulfat in das Natriumsalz übergeführt und nach Filtration zur Trockne verdampft. Man digerirt das Salz mit 2 Thln. warmem Wasser und filtrirt nach dem Erkalten auf 20° C. die Lösung ab. In dieser ist nur das reine $\beta_1\beta_4$-Salz enthalten, und werden davon 200 kg erhalten, während 80 kg einer Mischung von $\beta_1\beta_3$- und $\beta_1\beta_4$-Salz zurückbleiben, welche man einer nachfolgenden Operation nach dem Kalken zusetzt. An $\beta_1\beta_3$-Kalksalz werden 52 kg erhalten.

Methode II.

Aus β-Naphtalinsulfosäure.

250 kg wasserfreie β-Naphtalinsulfosäure werden in einem Rührgefäss bei 160 bis 165° C. geschmolzen und in diese 300 kg Kalium-

pyrosulfat oder die entsprechende Menge eines anderen Pyrosulfats eingetragen: sobald das Pyrosulfat gelöst ist, lässt man 120 kg Schwefelsäuremonohydrat oder eventuell 150 kg engl. Schwefelsäure (66°) von 160 bis 170° C. zulaufen. Hierbei bildet sich fast ausschliesslich die $\beta_1\beta_4$-Disulfosäure und ist daher diese Methode der ersteren noch vorzuziehen.

Die Anwendung von Kaliumpyrosulfat gestattet eine schärfere Trennung von der in kleiner Menge entstehenden $\beta_1\beta_3$-Disulfosäure. Die Schmelze wird nun gekalkt und direct das Kaliumsalz der Disulfosäuren erhalten. Diese Lösung scheidet nach dem Eindampfen auf das dreifache Gewicht des Salzes alles $\beta_1\beta_3$-Salz vollständig ab (1 Thl. $\beta_1\beta_3$ löst sich in 19 Thln. Wasser, während 1 Thl. $\beta_1\beta_4$ sich in 1,4 löst). Nach dieser Methode werden 386 bis 390 kg $\beta_1\beta_4$- und nur 54 bis 60 kg $\beta_1\beta_3$-Salz erhalten.

Diese Methoden ermöglichen sonach eine billige Darstellung der $\beta_1\beta_4$-Naphtalinsulfosäure, sowie der durch Verschmelzen daraus zu erhaltenden $\beta_1\beta_4$-Naphtalinsulfosäure F.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1\beta_4$-Naphtalindisulfosäure, darin bestehend, dass man entweder β-naphtalinmonosulfosaure Salze in Schwefelsäure, die auf 160 bis 180° C. erhitzt ist, einträgt, oder die moleculare Menge pyroschwefelsaurer Salze in, auf 160 bis 180° C. erhitzte β-Naphtalinmonosulfosäure einträgt und eventuell 1 Mol. Schwefelsäure bei der gleichen Temperatur zusetzt.
2. Verfahren zur Abscheidung des $\beta_1\beta_4$-naphtalindisulfosauren Salzes aus dem nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren dargestellten Gemenge, darin bestehend, dass man das in geringer Menge entstehende $\beta_1\beta_3$-naphtalindisulfosaure Salz durch Eindampfen bis zur 40 proc. Lösung und Auskrystallisiren entfernt, oder besser durch Digeriren des trockenen Gemisches der Salze mit 1,4 bis 1,5 Thln. Wasser von 40° C. und Abfiltriren des ungelöst bleibenden $\beta_1\beta_3$-naphtalindisulfosauren Salzes von der Lösung des $\beta_1\beta_4$-Salzes.

Nr. 62289. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Mono- und Disulfosäure des 1.8-Amidonaphtols.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 8. November 1883 ab.

Das durch Verschmelzen der 1.8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. **247**, 317, und Schultz, Ber. **20**, 3161) entstehende 1.8-Amidonaphtol geht bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure je nach der Menge und Concentration des angewendeten

Sulfurirungsmittels und der bei Sulfurirung eingehalteten Temperatur in zwei durch ihre Löslichkeit verschiedene, wohl charakterisirte Sulfosäuren über.

Das Verfahren zur Darstellung des 1.8-Amidonaphtols ist folgendes:

10 kg 1.8-Naphtylaminsulfosäure (bezw. 11 kg des entsprechenden Natronsalzes) werden bei 200 bis 210° C. innerhalb einer Stunde in das geschmolzene Gemisch von 15 kg Aetznatron, 15 kg Aetzkali und 0,5 Liter Wasser eingetragen und 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf 230 bis 240° C. erhitzt, bezw. so lange, bis eine Probe der Schmelze in der zehnfachen Menge verdünnter Salzsäure kochend gelöst und filtrirt, beim Erkalten keine Abscheidung von Naphtylaminsulfosäure mehr zeigt.

Die erkaltete Schmelze wird hierauf in eine Mischung von 80 kg Salzsäure (30 Proc. HCl) und 80 Liter Wasser eingetragen. Nach dem Aufkochen und Filtriren wird die schwach röthlichgelbe gefärbte Flüssigkeit kochend mit 10 kg Glaubersalz versetzt, wodurch das Sulfat des Amidonaphtols als dichter, weisser Niederschlag gefällt wird. Nach dem Erkalten wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet.

Das Sulfat des 1.8-Amidonaphtols ist in heissem Wasser wenig, in kaltem Wasser nur spurenweise löslich.

Die aus dem Sulfat durch Natriumcarbonat abgeschiedene Base ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt dieselbe in farblosen langen Nadeln, welche bei 95 bis 97° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Base löst sich sowohl in Alkalien wie in Salzsäure.

Besonders hervorzuheben ist die Eigenschaft dieses Amidonaphtols, in saurer Lösung mit Nitrit eine Diazoverbindung zu bilden, welche es befähigt, mit Aminen und Phenolen sich zu Azofarbstoffen zu vereinigen.

Die Tabelle auf folgender Seite zeigt eine Vergleichung dieses neuen Amidonaphtols mit den bisher bekannten vier Amidonaphtolen,

Beispiel für die Darstellung der Sulfosäuren.

1.8-Amidonaphtolmonosulfosäure.

10 kg Amidonaphtolsulfat werden bei 5 bis 10° C. in 40 kg Schwefelsäure 66° B. eingetragen, man rührt bei 15 bis 20° C. sechs bis acht Stunden bezw. so lange, bis eine Probe, mit Soda übersättigt, sich vollständig löst. Man trägt hierauf in 100 Liter Eiswasser ein, sammelt den entstandenen Niederschlag auf dem Filter, wäscht, presst und trocknet. Die so erhaltene Monosulfosäure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich; die kalte Lösung färbt sich, mit wenig Eisenchlorid versetzt, blaugrün. Aus heissem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, kann dieselbe in Form feiner weisser Nadeln krystallisirt erhalten werden. Durch Einwirkung von Nitrit bildet sich, wie aus 1.8-Amidonaphtol selbst, eine Diazoverbindung.

Base	Bildungsweise	Verhalten gegen				Literatur
		Bromwasser	Salpetrige Säure	Oxydationsmittel	Ammoniak und Luft	
α-Amido-α-naphtol (1.4) Schmp.?	Durch Reduction von: 1. α-Nitronaphtol 2. Azofarbstoffen des α-Naphtols	weissgelbe Nadeln	α-Naphtochinon	α-Naphtochinon	schmutzig grüne, in gelb übergehende Färbung	Liebermann, Ann. **183**, 247; Derselbe, Ber. **14**, 1796.
β-Amido-α-naphtol (1.2) Schmp.?	Durch Reduction von: 1. β-Nitro-α-naphtol 2. β-Nitroso-α-naphtol	gelbgrüner Niederschlag	harzige Masse	ziegelrother Niederschlag, kein Naphtochinon	grüne Färbung; an der Oberfläche scheiden sich violette, mattglänzende Häutchen des Imidooxynaphtalins aus	Liebermann, Ann. **183**, 248; Derselbe, Ber. **14**, 1311; Liebermann und Jacobson, Ann. **211**, 72.
α-Amido-β-naphtol (1.2) Schmp.?	Durch Reduction von: 1. Nitro-β-naphtol 2. Nitro-β-naphtol 3. Azofarbstoffen des β-naphtols	—	—	β-Naphtochinon	—	Stenhouse und Groves, Ann. **189**, 153; P. Jacobson, Ber. **14**, 806; Liebermann u. Jacobson, Ann. **211**, 36.
1.5-Amidonaphtol	Durch Verschmelzen der Laurent'schen α-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien	—	intensiv orangegelbe Lösung	braunschwarzer Niederschlag	schwach violett gefärbte Lösung, die sich an der Luft nicht merklich verändert	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin Patent Nr. 49448.
1.8-Amidonaphtol Schmp. 95 bis 97° C.	Durch Verschmelzen von 1.8-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien	gelbgrüne Lösung, dann braune Flocken	Diazoverbindung	Mit Eisenchlorid dunkelgrüner, mit Chromsäure brauner Niederschlag	hellgrüne Lösung, scheidet fast unmittelbar grünliche Häute u. Flocken ab	—

1.8-Amidonaphtoldisulfosäure.

10 kg Amidonaphtolsulfat werden bei 5 bis 10° C. in 30 kg Schwefelsäure 67° B. eingetragen. Man erhitzt hierauf die Mischung im Wasserbade eine Stunde bezw. so lange, bis eine gewaschene Probe in etwa der zehnfachen Menge Wasser heiss gelöst, beim Erkalten keine Krystalle mehr abscheidet.

Das erkaltete Sulfurirungsgemisch wird hierauf auf 40 kg Eis geschöpft, wodurch die Disulfosäure als dichter Niederschlag abgeschieden wird. Man presst ab, wäscht mit 20 proc. Kochsalzlösung nach, presst nochmals und trocknet.

Die so erhaltene Disulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich, aus heisser concentrirter Lösung krystallisirt sie in glänzenden weissen Blättchen; in verdünnter Schwefelsäure ist sie schwer löslich.

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt; durch Einwirkung von Nitrit in saurer Lösung entsteht auch aus dieser Sulfosäure eine Diazoverbindung.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des 1.8-Amidonaphtols, darin bestehend, dass man das 1.8-Amidonaphtol mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis eine Probe mit Soda übersättigt sich vollkommen löst.
2. Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure des 1.8-Amidonaphtols, darin bestehend, dass man das 1.8-Amidonaphtol mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad erhitzt, bis eine gewaschene Probe in etwa der zehnfachen Menge Wasser heiss gelöst beim Erkalten keine Krystalle mehr abscheidet.

Nr. 62634. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_1\beta_4$-Naphtylamindisulfosäure.

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 22. Juli 1891 ab.

Eine neue α-Naphtylamindisulfosäure erhält man aus der bekannten $\alpha_1\beta_1, \alpha_2\beta_4$-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 22545), wenn man die Salze derselben mit Wasser unter Druck erhitzt.

Beispiel: Das Kalksalz der Naphtylamintrisulfosäure wird mit der fünffachen Menge Wasser acht Stunden auf 230° erhitzt, vom Gyps abfiltrirt und das Kalksalz in das Natriumsalz übergeführt. Letzteres krystallisirt aus 50 Proc. Alkohol in flachen Prismen, aus wässeriger Lösung wird es durch Kochsalz nicht gefällt. Das Baryumsalz ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Die Säure selbst krystallisirt in feinen Nadeln.

Durch Erhitzen mit 80 proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler oder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Wasser allein unter Druck wird sie in die δ-Naphtylamin-β-sulfosäure ($\alpha_1 \beta_4$) von Cléve (Bl. 29, 415) übergeführt.

Die durch Abspalten der Amidogruppe erhaltene Naphtalindisulfosäure giebt beim Schmelzen mit Natronhydrat das gewöhnliche $\beta_1 \beta_4$-Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 186°.

Aus nachstehender Tabelle ist die Verschiedenheit der neuen Säure von den bekannten α-Naphtylamindisulfosäuren ersichtlich.

	Schöllkopf'sche Disulfosäure ($\alpha_1 \alpha_2 \alpha_4$) Pat. Nr. 40571	Dahl'sche Disulfosäure III ($\alpha_1 \alpha_2 \beta_4$) Pat. Nr. 41957	Landshoff u. Meyer'sche Disulfosäure ($\alpha_1 \beta_1 \alpha_3$) Pat. Nr. 56563	Neue Säure ($\alpha_1 \beta_1 \beta_4$)
Die freie Säure krystallisirt in	langen Rhomben	kugeligen Aggregaten	Nadeln	Nadeln
Das Natronsalz wird durch Kochsalz	gefällt	gefällt	gefällt	nicht gefällt
Die wässerige Lösung des Natronsalzes fluorescirt	grün	blau	grün	blau-grün
Baryumsalz	silberglänzende Nadeln, auch in kochendem Wasser schwer löslich	kugelige Aggregate, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser	kleine Tafeln, schon in kaltem Wasser leicht löslich	feine Nadeln, auch in Wasser sehr schwer löslich
Diazosäure	sehr leicht löslich	sehr schwer lösliche Nadeln	schwer lösliche Nadeln	leicht lösliche Nadeln
Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 230° wird das Kalksalz	nicht zersetzt	zersetzt, giebt schon beim Erhitzen auf 200° quantitativ Monosulfosäure ($\alpha_1 \beta_4$)	nicht zersetzt	nicht verändert
Die freie Säure übergeführt in die Monosulfosäure	$\alpha_1 : \alpha_4$	$\alpha_1 : \beta_4$	$\alpha_1 : \alpha_3$	$\alpha_1 : \beta_4$

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtylamindisulfosäure durch Erhitzen der Salze der $\alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \beta_4$-Naphtylamintrisulfosäure mit Wasser unter Druck.

Nr. 62964. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolmonosulfosäuren.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 21. December 1890 ab.

In der Patentschrift Nr. 53076 ist ein Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolmonosulfosäuren beschrieben, darin bestehend, dass in den β-Naphtylamindisulfosäuren R und G (bezw. γ) durch Einwirkung von Aetzalkalien eine Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird.

Die vorliegende Erfindung bezweckt nun die Darstellung von Amidonaphtolsulfosäuren auf einem neuen vortheilhaften Wege. Bekanntlich erhält man durch Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren R und G (bezw. γ) mittelst Alkalis zwei Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche in dem englischen Patent Nr. 9642/89 näher beschrieben sind und welche ihrer Entstehung entsprechend als Dioxynaphtalinsulfosäure R und G bezeichnet werden.

Durch Erhitzen mit Ammoniak lassen sich diese Säuren in Amidonaphtolsulfosäure überführen im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{10}H_5\begin{cases}OH\\OH\\SO_3Na\end{cases} + NH_3 = C_{10}H_5\begin{cases}OH\\NH_2\\SO_3Na\end{cases} + H_2O.$$

Die Einwirkung des Ammoniaks geht sehr leicht vor sich; es können deshalb wesentlich niedrigere Temperaturen zur Anwendung kommen als z. B. bei der Darstellung von Naphtylaminsulfosäuren aus Naphtolsulfosäuren.

Beispiel I.

100 kg dioxynaphtalinsulfosaures Natron G (bezw. γ) werden mit 250 kg Ammoniak von 30 bis 33 Proc. NH_3 im Digestor 10 Stunden auf 120 bis 150° erhitzt. Der Inhalt des Digestors wird nach dem Abkochen des Ammoniaks in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert; die entstandene Amidonaphtolmonosulfosäure scheidet sich hierbei krystallinisch aus. Dieselbe ist schwer löslich (in ca. 230 Thln. siedendem Wasser), sie bildet leicht lösliche, schwer krystallisirbare Salze, deren Lösungen sich an der Luft bräunen; Chlorkalk erzeugt in denselben eine braunrothe, Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung; auf Zusatz von Chromsäure entsteht ein schwarzer Niederschlag. Die Diazoverbindung der Amidonaphtolsulfosäure ist gelb gefärbt und schwer löslich. Durch Combination mit Tetrazodiphenyl wird ein dunkelvioletter Farbstoff gebildet. Die Säure ist demnach wohl identisch mit der eingangs erwähnten, aus Naphtylamindisulfosäure G dargestellten Amidonaphtolsulfosäure.

Beispiel II.

100 kg β-dioxynaphtalinmonosulfosaures Natrium R und 250 kg Ammoniak von 30 bis 33 Proc. NH_3 werden im Digestor 10 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Der Digestorinhalt bildet eine dicke gelbe Krystallmasse. Durch Absaugen, eventuell unter Zusatz von etwas Kochsalz, erhält man sofort das Natriumsalz der Amidonaphtolmonosulfosäure, welches durch Umkrystallisiren in schönen, schwach gelblich gefärbten Blättchen erhalten werden kann.

Säuren scheiden aus der Lösung dieses Salzes die freie Amidonaphtolsulfosäure aus. Die Säure ist verschieden von der aus β-Naphtylamindisulfosäure R durch Verschmelzen mit Alkalien erhaltenen Amidonaphtolsulfosäure, wie nachfolgende Nebeneinanderstellung der Reactionen und Eigenschaften beider Säuren zeigt.

	Neue Säure	Amidonaphtolsulfosäure nach Patent Nr. 53076
Freie Säure	schwer löslich: 1 Thl. in 1160 Thln. H_2O von 15°	schwer löslich: 1 Thl. in 3980 Thln. H_2O von 15°
Natronsalz	löslich in 46,5 Thln. Wasser; krystallisirt leicht in glänzenden Blättchen; eine 5 proc. Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei	löslich in 4,5 Thln. Wasser, krystallisirt schwer
Mit Chlorkalk	dunkelbraune Färbung	gelbe Färbung, beim Kochen braun
Mit Chromsäure	schwache schmutzigbraune Färbung	tief braungrüne Färbung
Combination mit Tetrazodiphenyl	rothvioletter Farbstoff	blauvioletter Farbstoff
Liefert nach der Eliminirung der NH_2-Gruppe eine Naphtolsulfosäure, welche sich combinirt mit Tetrazoditolyl zu einem	rothvioletten Farbstoff	blauvioletten Farbstoff

Die im Vorstehenden beschriebenen Amidonaphtolsulfosäuren sollen Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolmonosulfosäuren durch Erhitzen der Dioxynaphtalinsulfosäuren R und G (bezw. γ) mit Ammoniak.

Nr. 63956. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtolmonosulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 26. Juni 1891 ab.

Bei weiterer Verfolgung des im Patent Nr. 62964 beschriebenen Verfahrens hat sich ergeben, dass auch diejenige Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche durch Schmelzen der β-Naphtol-δ-disulfosäure des Patentes Nr. 44079 mit Aetzalkalien entsteht, beim Erhitzen mit Ammoniak in eine Amidonaphtolsulfosäure übergeht.

Beispiel: 100 kg des Natronsalzes der durch Schmelzen mit Alkali aus der β-Naphtol-δ-disulfosäure erhaltenen Dioxynaphtalinmonosulfosäure werden mit 250 kg Ammoniakflüssigkeit von ca. 30 Proc. Ammoniakgehalt im Autoclaven zehn Stunden lang auf 120 bis 150° C. erhitzt.

Der Inhalt des letzteren wird alsdann von Ammoniak befreit, in heissem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die entstandene Amidonaphtolmonosulfosäure scheidet sich in krystallinischer Form aus. Dieselbe wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet.

Die neue Amidonaphtolmonosulfosäure ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Chlorkalk erzeugt in den Lösungen eine gelbe Färbung, die beim Kochen braun wird. Chromsäure ruft eine dunkelbraune Färbung hervor, Eisenchlorid färbt dunkel schwarzgrün. Die Diazoverbindung der Amidonaphtolsulfosäure ist ein krystallinischer, schwer löslicher gelber Körper.

Durch Combination der Amidosäure mit Diazokörpern entstehen verschiedene Farbstoffe, je nachdem die Kuppelung in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird. So giebt beispielsweise Tetrazodiphenyl bei Gegenwart von Soda einen dunkel violettblauen, bei Anwesenheit freier Essigsäure jedoch einen rothen Farbstoff. Aehnliche Farbkörper liefert Tetrazoditolyl.

Die neue Amidonaphtolsulfosäure soll Anwendung finden zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtolmonosulfosäure, darin bestehend, dass Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche durch Schmelzen der β-Naphtol-δ-disulfosäure des Patentes Nr. 44079 mit Alkalien erhalten wird, nach dem im Patent Nr. 62964 beschriebenen Verfahren mit Ammoniakflüssigkeit erhitzt wird.

Nr. 64859. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung einer Mischung von β-Naphtylamin- und β-Naphtolsulfosäure.

Kern und Sandoz in Basel (Schweiz).

Vom 9. Juni 1891 ab.

Bei der Darstellung von β-Naphtylamin entsteht als Nebenproduct β-Dinaphtylamin, welches bisher in der Technik keine Verwendung fand. Dasselbe kann für die Farbenfabrikation in der Weise nutzbar gemacht werden, dass man dasselbe durch Behandeln mit Schwefelsäure in ein Gemisch von Disulfosäuren umwandelt, welche sich in Monosulfosäuren des β-Naphtylamins und β-Naphtols spalten lassen.

Behandelt man nämlich β-Dinaphtylamin mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure, bis eine Probe der Schmelze sich in warmem Wasser oder verdünntem Alkali klar löst, so erhält man ein Gemenge von Sulfosäuren des β-Dinaphtylamins, welche zu Folge der damit ausführbaren Spaltung in ein Gemenge von Monosulfosäuren des β-Naphtylamins (nämlich β-Naphtylamin-α-monosulfosäure des Patents Nr. 20760, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure des Patents Nr. 22547, β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure des Patents Nr. 29084 und Nr. 3227, β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure des Patents Nr. 39925) einerseits — und von β-Naphtolmonosulfosäuren, woraus durch weitere Spaltung β-Naphtol sich bildet, andererseits — als Disulfosäuren des β-Dinaphtylamins aufzufassen sind.

Je nach der Leitung des Sulfurationsprocesses lässt sich die Ausbeute aus der einen oder anderen Sulfosäure steigern, und es gelten die für das β-Naphtylamin gefundenen Regelmässigkeiten über den Eintritt der Sulfogruppe je nach Abänderung der Sulfurationsbedingungen bis zu einem gewissen Grade auch für das β-Dinaphtylamin.

Beispiel I.

1 Thl. Dinaphtylamin wird bei gewöhnlicher Temperatur unter gutem Umrühren in 4 Thle. 66 grädige Schwefelsäure eingetragen und die entstandene gelbe Lösung auf 100 bis 105^0 erhitzt. Nach circa vier Stunden ist die Sulfuration beendigt.

Die Schmelze wird nun mit der dreifachen Menge einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt, worauf sich die rohe Disulfosäure quantitativ in Form ihres sauren Natronsalzes als gelbweisse, anfänglich zähe, beim Erkalten aber vollständig erstarrende Masse ausscheidet. Der so erhältliche Kuchen ist direct zur Weiterverarbeitung geeignet.

Die freien Disulfosäuren sind in warmem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwerer löslich und scheiden sich aus heissen gesättigten Lösungen in gelbweissen, sich zusammenballenden Flocken aus.

Beispiel II.

1 Thl. β-Dinaphtylamin wird bei 100° in 4 Thle. 66 grädige Schwefelsäure eingetragen und die Schmelze sodann auf 130 bis 150° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich in warmem Wasser klar löst. Dieser Punkt wird binnen zwei Stunden erreicht. Man giesst sodann in die zehnfache Menge kalten Wassers, kalkt, filtrirt vom Gyps ab und dampft die durch Umsetzung mit Soda erhaltene Lösung des Natronsalzes der Sulfosäure zur Trockne.

Das so gewonnene Natronsalz ist ein gelbweisses, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver, das ohne weitere Reinigung zur darauffolgenden Spaltung verwendet werden kann.

Beispiel III.

1 Thl. β-Dinaphtylamin wird unter Kühlung in 3 Thle. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, der entstandene dunkle Brei langsam auf 30 bis 50° erwärmt und unter gutem Umrühren bei dieser Temperatur gehalten, bis nach circa vier Stunden die Sulfuration beendigt ist.

Die Abscheidung der Sulfosäure kann in der vorher beschriebenen Weise erfolgen.

II. Spaltung.

Die unter dem Einfluss verdünnter Mineralsäuren erfolgende Spaltung der β-Dinaphtylamindisulfosäuren vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6-SO_3H \\ \quad\rangle NH \\ C_{10}H_6-SO_3H \end{matrix} + HOH = C_{10}H_6\langle{SO_3H \atop NH_2} + C_{10}H_6\langle{SO_3H \atop OH}$$

Ein Theil der so gebildeten β-Naphtolmonosulfosäuren spaltet sich weiter in Schwefelsäure und β-Naphtol, welch letzteres seinerseits bei Verwendung einer etwas concentrirten Spaltungssäure, bezw. Schwefelsäure, theilweise in β-Dinaphtyläther übergeht.

Beispiel a). Die nach Beispiel I. aus 100 Thln. β-Dinaphtylamin erhältliche Rohsäure, bezw. deren saures Natronsalz wird in 400 Thln. heissem Wasser gelöst, mit 40 Thln. Salzsäure von 21° B. versetzt und nun vier Stunden lang im Autoclaven auf 140 bis 150° erhitzt.

Beispiel b). 100 Thle. rohes Natronsalz der β-Dinaphtylamindisulfosäuren werden in 400 Thln. Wasser gelöst und unter Zusatz von 50 Thln. 66 grädiger Schwefelsäure vier bis fünf Stunden im Autoclaven auf 150 bis 160° erhitzt. In beiden Fällen ist der Autoclaveninhalt nach dem Erkalten in zwei scharf getrennte Schichten getheilt; die obere besteht aus einem dicken weissen Brei der β-Naphtylaminmonosulfosäuren und β-Naphtolmonosulfosäuren, die untere aus der erstarrten Schmelze des gebildeten β-Naphtols.

Der obenstehende Brei wird abgeschöpft, filtrirt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und gepresst.

Der so erhältliche Presskuchen, bestehend aus dem Gemenge der vorbenannten Monosulfosäuren des β-Naphtylamins, kann nach Maassgabe der Patente Nr. 29084, bezw. Nr. 32271 und Nr. 39925, bezw. Nr. 44249 in seine Bestandtheile zerlegt werden.

Das Filtrat enthält die nicht weiter gespaltenen β-Naphtolmonosulfosäuren, welche zur Fabrikation von Azofarbstoffen verwendet werden.

Der Schmelzkuchen aus β-Naphtol wird durch Lösen in verdünntem Alkali und darauffolgende Filtration von dem β-Dinaphtyläther getrennt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer aus β-Naphtylamin und β-Naphtolsulfosäure bestehenden Mischung, gekennzeichnet durch Erhitzen der aus β-Dinaphtylamin und Schwefelsäure erhältlichen β-Dinaphtylamindisulfosäuren mit Mineralsäuren in Druckgefässen.

Nr. 64979. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der (1.3) α-Naphtolsulfosäure.

Kalle und Co. in Biebrich am Rhein.

Vom 22. März 1892 ab.

In der Patentschrift Nr. 62634 ist das Verhalten einiger der wichtigsten α-Naphtylamindisulfosäuren beim Erhitzen mit Wasser unter Druck beschrieben. Aus der Schöllkopf'schen α-Naphtylamindisulfosäure 1.4.8 (Patent Nr. 40571) entsteht α-Naphtylaminmonosulfosäure 1.8 (Erdmann, Ann. **247**, 343), aus der Landshoff und Meyer'schen Säure 1.2.5 (Patent Nr. 56563) die Naphtylaminsulfosäure 1.5 (Erdmann, Ann. **247**, 343), aus den Säuren 1.4.7 (Dahl III, Patent Nr. 41957) und 1.2.7 (Patent Nr. 62634) die Naphtylaminmonosulfosäure 1.7 (Clève, Bull. **29**, 415). Die α-Naphtylamin-E-disulfosäure 1.3.8 (Patent Nr. 45776) dagegen spaltet unter denselben Bedingungen nicht bloss eine Sulfogruppe, sondern auch die Amidogruppe ab, an deren Stelle ein Hydroxyl tritt. Auf diesem einfachen Wege gelingt es, quantitativ die Naphtolsulfosäure 1.3 zu erhalten, deren Darstellung bisher eine sehr kostspielige und umständliche war (Patent Nr. 57910).

Man erhitzt z. B. 1 Thl. α-Naphtylamindisulfosäure 1.3.8 mit 5 Thln. Wasser acht Stunden bei 180°. Es wird dann die abgespaltene Schwefelsäure durch Kalk entfernt und das Kalksalz der gebildeten Naphtolsulfosäure in das entsprechende Natronsalz übergeführt.

Dasselbe zeigt sämmtliche im Patent Nr. 57910 angegebenen Eigenschaften. Analysirt wurde das in verfilzten Nadeln krystallisirende Barytsalz. Gefunden 23,3 und 23,1 Proc. Ba, berechnet 23,5 Proc.

Dieselbe Naphtolsulfosäure wird erhalten, wenn man die Naphtylamindisulfosäure 1.3.8 mit verdünnten organischen oder Mineralsäuren unter Druck erhitzt oder mit ca. 75 Proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler kocht. Dabei entsteht zunächst die Naphtylaminmonosulfosäure 1.3 und erst beim weiteren Erhitzen geht diese in die entsprechende Naphtolsulfosäure über.

Zur Darstellung der betreffenden Naphtylaminsulfosäure kocht man z. B. eine Mischung von 1 Thl. saurem Natronsalz der Naphtylamindisulfosäure 1.3.8 mit 5 Thln. 75 proc. Schwefelsäure zwei Stunden lang und giesst dann die erhaltene klare Lösung in die dreifache Menge Wasser.

Die Naphtylaminsulfosäure scheidet sich in glänzenden Nadeln ab. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem viel leichter löslich und giebt leicht lösliche Alkalisalze. Das Natronsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz gefällt; das etwas schwerer lösliche Barytsalz krystallisirt in dicken Prismen. Die Diazoverbindung ist ziemlich schwer löslich.

Diese Naphtylaminsulfosäure geht sehr leicht in die Naphtolsulfosäure über, wenn man sie mit Wasser unter Druck erhitzt oder ihre Diazoverbindung mit Wasser kocht. Man trägt z. B. die in gewöhnlicher Weise gebildete Diazoverbindung in kochende verdünnte Schwefelsäure ein und entfernt dann die Schwefelsäure mittelst Kalk.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der im Patent Nr. 57910 beschriebenen Naphtolsulfosäure 1.3, darin bestehend, dass man:

a) die α-Naphtylamin-E-disulfosäure des Patentes Nr. 45776 mit Wasser allein oder mit verdünnten organischen oder Mineralsäuren auf Temperaturen zwischen 150 bis 250° unter Druck erhitzt oder mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler kocht, oder
b) die bei diesem Verfahren als Zwischenproduct auftretende Naphtylaminsulfosäure 1.3 mit Wasser unter Druck erhitzt oder deren Diazoverbindung mit Wasser zersetzt.

Nr. 65997. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer neuen β-Naphtylamin- und β-Naphtoldisulfosäure (C).

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 13. December 1890 ab.

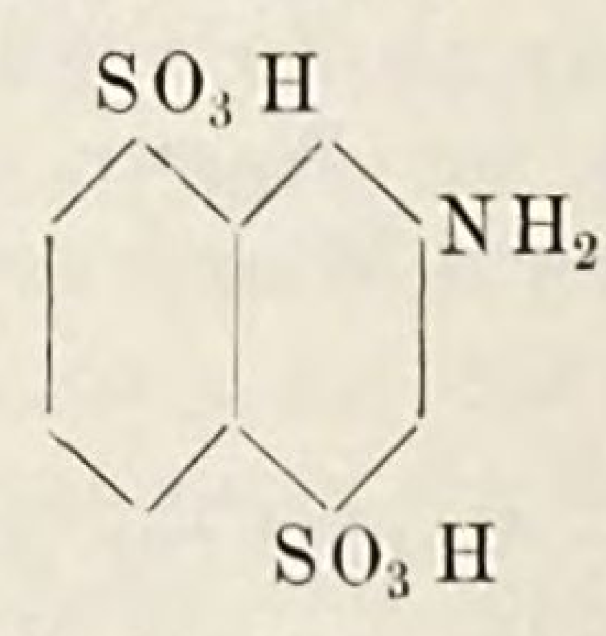
Während bis jetzt bei der Nitrirung der Naphtalinsulfosäuren fast durchweg beobachtet wurde (vergl. G. Schultz, Ber. **23**, 77), dass die Nitrogruppe in die α-Stellung tritt und daher auf diesem Wege nur zu α-Naphtylamin- bezw. α-Naphtolderivaten zu gelangen war, wird nach

dem vorliegenden Verfahren durch Nitriren eine β-Nitronaphtalindisulfosäure erhalten.

Als Ausgangsmaterial dient die reine Naphtalindisulfosäure (1.5). 28 kg der fein gepulverten Säure werden in 90 kg Schwefelsäure vertheilt und zu der gut gekühlten Mischung (bei ca. 0°) 10 kg Salpetersäure von 90° B., gemischt mit 10 kg Schwefelsäure, hinzugegeben. Nach kurzem Stehen wird die Mischung auf Eis gegossen und nun 40 kg Soda eingetragen. Es scheidet sich das Natronsalz einer Nitronaphtalindisulfosäure ab. Dieses wird abfiltrirt und mit Salzwasser ausgewaschen. Es krystallisirt in hellgelben, fast farblosen, büschelförmig gruppirten Nadeln. Im Filtrat bleibt das leicht lösliche Natriumsalz der Nitronaphtalindisulfosäure (1.4.8). Mit dem gleichen Effect kann Potasche zur Trennung benutzt werden.

Das ausgeschiedene Natron- oder Kalisalz wird mit Wasser aufgekocht und mit Hülfe von Eisen und Essigsäure oder einem anderen Reductionsmittel reducirt. Das Natronsalz der neuen Naphtylamindisulfosäure löst sich in Wasser mit tiefblauer Fluorescenz. Durch verdünnte Mineralsäuren wird das saure Natronsalz leicht abgeschieden. Dasselbe löst sich leicht in heissem Wasser.

Wird eine solche Lösung stark angesäuert, so krystallisirt beim Erkalten die freie Säure in concentrisch gruppirten Prismen. Versetzt man die angesäuerte Lösung mit Nitrit, so scheidet sich die Diazoverbindung in schwach gelblichen Nädelchen aus, die, einmal ausgefallen, in Wasser schwer löslich sind. Wird diese Diazoverbindung mit Alkohol gekocht, so erhält man wieder die (1.5-) Naphtalindisulfosäure. Wird das Kalksalz der Säure der trockenen Destillation unterworfen, so geht reichlich β-Naphtylamin über. Diese Thatsachen und das Verhalten der unten beschriebenen β-Naphtoldisulfosäure führen zu dem Schluss, dass die neue Säure — die mit dem Buchstaben C bezeichnet wird — folgende Constitution besitzt:



Von β-Naphtylamindisulfosäuren sind bisher drei bekannt, die β-Naphtylamindisulfosäure R, F und G. Von den beiden ersteren unterscheidet sich die Säure C dadurch, dass sie sich nicht mit Diazokörpern zu Farbstoffen vereinigen lässt, von der G-Säure durch die Schwerlöslichkeit ihrer Diazoverbindung und die Töne der aus derselben abgeleiteten Azofarben.

Wird die Diazoverbindung der β-Naphtylamindisulfosäure C mit Wasser gekocht, so geht sie glatt in die β-Naphtylamindisulfosäure C

(2.4.8) über. Das Natronsalz dieser neuen Säure ist leicht löslich. Das Kalksalz krystallisirt in derben Prismen.

Die Lösungen zeigen eine rein blaue Fluorescenz. Durch Elimination der Sulfogruppen wird β-Naphtol erhalten. Die β-Naphtoldisulfosäure C liefert in concentrirter Lösung mit Diazoverbindungen Farbstoffe von ganz ausserordentlicher Reinheit und Echtheit.

Sie steht in ihren Reactionen der β-Naphtol-γ-disulfosäure nahe, mit der sie der Constitution nach verwandt ist. Die aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure darstellbare freie Säure ist sehr leicht löslich in Wasser.

Patentansprüche:

1. Das Verfahren zur Gewinnung von Salzen der β-Naphtylamindisulfosäure C, darin bestehend, dass die Naphtalindisulfosäure 1.5 in Schwefelsäure kalt nitrirt, die schwer lösliche in Form des Natron- oder Kalisalzes von der leicht löslichen Nitrosäure getrennt und erstere mit Reductionsmitteln behandelt wird.
2. Das Verfahren zur Darstellung von Salzen der β-Naphtoldisulfosäure C, darin bestehend, dass die Diazoverbindung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren dargestellten β-Naphtylamindisulfosäure C mit Wasser erhitzt wird.

Nr. 66354. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalids.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 19. December 1891 ab.

Eine Amidoacetnaphtalidsulfosäure ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Die Darstellung einer solchen erschien aber deshalb von Wichtigkeit, weil man hierdurch in den Stand gesetzt wurde, eine Amidogruppe für sich zu diazotiren und vielleicht unter günstigen Bedingungen auch die zweite Amidogruppe nach Abspaltung des Essigsäurerestes der Diazotirung zu unterwerfen.

Die Darstellung und Untersuchung solcher Amidoacetnaphtalidsulfosäuren erschien zumal beim $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalid von technischem Interesse, weil es nicht gelingt, die durch Sulfuriren des entsprechenden Naphtylendiamins entstehende Sulfosäure in ihre Tetrazoverbindung überzuführen.

Andererseits durfte man erwarten, dass die Acetamidogruppe einen wesentlichen Einfluss auf die allgemeinen Eigenschaften der aus dieser Sulfosäure darstellbaren Azofarbstoffe ausübe. Diese Voraussetzung hat sich im vollsten Maasse bestätigt.

Das p-Amidoacetnaphtalid, erhalten durch Reduction des $\alpha_1\alpha_2$-Nitroacetnaphtalids, lässt sich durch rauchende Schwefelsäure leicht in eine Sulfosäure überführen. Am besten verfährt man derart, dass man das in Wasser sehr schwer lösliche Sulfat des Amidoacetnaphtalids in die drei- bis vierfache Menge 20proc. rauchender Schwefelsäure, unter

Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 25 bis 30°, einrührt und, nachdem sich alles gelöst hat, noch so lange auf 40 bis 50° erwärmt, bis sich in einer herausgenommenen Probe kein Amidoacetnaphtalid mehr nachweisen lässt. Die auf bekannte Weise aus dem Sulfurirungsgemisch isolirte Sulfosäure bildet in freiem, reinem Zustande ein in Wasser sehr schwer lösliches weisses Krystallpulver. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser sehr leicht löslich, ebenso die Salze der Erden.

In der Lösung des neutralen Natronsalzes erhält man durch essigsaures Blei einen weissen Niederschlag des Bleisalzes, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, aus heissem Wasser aber in kleinen Nädelchen krystallisirt werden kann. Kupfervitriol erzeugt in der Lösung eines Salzes zuerst eine violette Färbung; nach einiger Zeit scheidet sich eine violette Gallerte aus. Eisenchlorid oder eine verdünnte Lösung von Chromsäure färben die kalte Lösung der Amidoacetnaphtalidsulfosäure sofort prachtvoll blau. Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen geht die blaue Farbe in Hellbraun über. Chinongeruch tritt dabei nicht auf.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht durch Austritt der Acetylgruppe die Sulfosäure des $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamins. Letztere ist in Wasser sehr schwer löslich und bildet ein schwach röthliches Krystallpulver. Ihre alkalischen Lösungen färben sich nur schwach bräunlich an der Luft. Auf Zusatz von Chromsäure oder Eisenchlorid entsteht keine Färbung, es bildet sich aber beim Erwärmen sofort α-Naphtochinon, unter Abspaltung der Sulfogruppe. Salpetrige Säure führt die Naphtylendiaminsulfosäure nicht in eine Diazo- oder Tetrazoverbindung über, sondern oxydirt dieselbe ebenfalls zu Chinon.

Als p-Diamidosulfosäure liefert die Naphtylendiaminsulfosäure mit Orthodiketonen keine Chinoxaline und unterscheidet sich hierdurch scharf von den bis jetzt bekannten o-Naphtylendiaminsulfosäuren (s. Beilstein 3, 1025 und Ber. **19**, 1720).

Aus ihren Salzlösungen fällt die Amidoacetnaphtalidsulfosäure auf Zusatz einer Mineralsäure sofort, wenn die Lösung concentrirt war, langsam aus verdünnten Lösungen; die Diazoverbindung derselben ist in Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich jedoch aus concentrirten Lösungen als gelbliches Pulver aus.

Mit Aminen, Phenolen, Naphtolen und deren Sulfosäuren bildet die Diazoverbindung zum Theil sehr werthvolle Farbstoffe.

Die Analyse der freien Sulfosäure ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_4$
C	51,1	51,3	—	51,4 Proc.
H	4,4	4,6	—	4,3 „
N	9,66	9,8	9,6	10,0 „
S	11,6	11,3	—	11,4 „

Die Säure ist also eine Monosulfosäure des Amidoacetnaphtalids.

Beispiel zur Darstellung der Säure.

25 kg schwefelsaures Amidoacetnaphtalid werden in fein gepulvertem Zustande langsam bei einer Temperatur von ca. 20° in 75 kg Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt eingerührt und nach vollständiger Lösung noch etwa eine Stunde lang auf 40 bis 50° erwärmt; alsdann ist die Sulfurirung beendigt. Die Masse wird nun in ca. 1000 Liter Wasser und 200 kg Eis eingetragen, mit Kalk alkalisch gemacht und vom Gyps abfiltrirt. Diese Lösung oder das daraus mittelst Soda erhältliche Natronsalz wird direct zur Farbstoffdarstellung verwendet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalids durch Sulfurirung desselben mit stark rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von circa 40 bis 50° C.

Nr. 67000. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure bezw. deren Salze.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Vom 1. März 1892 ab.

Die β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° (Pat. Nr. 50341) lässt sich glatt in eine β-Oxynaphtoëdisulfosäure überführen.

Wird letztere mit Aetzalkalien erhitzt, so geht sie quantitativ in Dioxynaphtoëmonosulfosäure, eine neue Säure, über, die das Ausgangsproduct zur Herstellung werthvoller Farbstoffe bildet.

Die Analyse des sauren Baryumsalzes der neuen Säure ergab die Zusammensetzung:

$$C_{10}H_4\begin{cases} OH \\ OH \\ COOH \\ SO_3\frac{Ba}{2} \end{cases} + 2\,H_2O.$$

Zur Herstellung der β-Oxynaphtoëdisulfosäure werden 10 Thle. β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° in 40 Thle. rauchende Schwefelsäure von 24 Proc. eingetragen.

Es bildet sich zunächst die Monosulfosäure der β-Naphtolcarbonsäure, welche beim Erwärmen des Reactionsgemisches auf höhere Temperatur in die Disulfosäure übergeht.

Die Reaction ist nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen auf 125 bis 150° beendet.

Die intermediäre Bildung der Monosulfosäure wird umgangen, wenn man die β-Naphtolcarbonsäure in die auf 120 bis 150° erhitzte Schwefelsäure einträgt.

Zum Schluss trägt man das Reactionsgemisch in Wasser ein, kalkt und stellt in üblicher Weise das Natronsalz dar. Dasselbe fällt aus der stark eingedampften Lösung als gelblichweisse krystallinische Masse aus.

Um die β-Oxynaphtoëdisulfosäure in die Dioxynaphtoëmonosulfosäure überzuführen, erhitzt man z. B. 20 Thle. β-oxynaphtoëdisulfosaures Natron mit 40 Thln. Aetznatron während zwei bis drei Stunden auf 210 bis 220° und am Schluss auf 230 bis 240°. Die Reaction verläuft sehr rasch und ist beendet, sobald die anfangs flüssige Schmelze fest geworden ist und eine in wenig Wasser gelöste Probe auf Zusatz von Salzsäure keine Zunahme des Niederschlages mehr erkennen lässt.

Je nach der angewendeten Menge Aetznatron oder Aetzkali und der Höhe der Reactionstemperatur tritt dieser Punkt früher oder später ein. Statt im offenen Kessel kann die Schmelze auch im geschlossenen Gefäss unter Druck ausgeführt werden. In letzterem Falle kann die Menge des verwendeten Aetzalkalis ohne Beeinträchtigung des Resultates wesentlich reducirt werden.

Zur Verarbeitung der Schmelze wird dieselbe in heisse verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure eingetragen, wobei sich das saure Natronsalz der neuen Säure in gelblichweissen Nädelchen ausscheidet und durch Abfiltriren und Umlösen in heissem Wasser rein gewonnen wird. Das saure Natronsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln.

Das neutrale Natronsalz bildet aus Wasser krystallisirt kleine büschelförmig gruppirte Nädelchen. Auf Zusatz von Chlorbaryum zur heissen gesättigten Lösung des sauren Natronsalzes krystallisirt beim Erkalten das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Baryumsalz in langen Nadeln aus.

Das neutrale Baryumsalz ist auch in heissem Wasser nur sehr schwer löslich.

Durch Zersetzen der Baryumsalze mit Schwefelsäure wird die freie Säure erhalten. Diese krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in langen blassgelben Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Erhitzen bräunt sie sich, ohne zu schmelzen.

Die wässerigen Lösungen der dioxynaphtoëmonosulfosauren Alkalien fluoresciren gelbgrün und zeigen mit Eisenchlorid eine tief indigoblaue, mit Chlorkalklösung eine intensive gelborange Färbung.

Die Dioxynaphtoëmonosulfosäure soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure bezw. deren Alkalisalze, darin bestehend, dass die β-Oxynaphtoëdisulfosäure, welche durch Sulfirung der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° erhalten wird, mit Aetzalkalien mit oder ohne Druck bei Temperaturen von 180 bis 270° erhitzt wird.

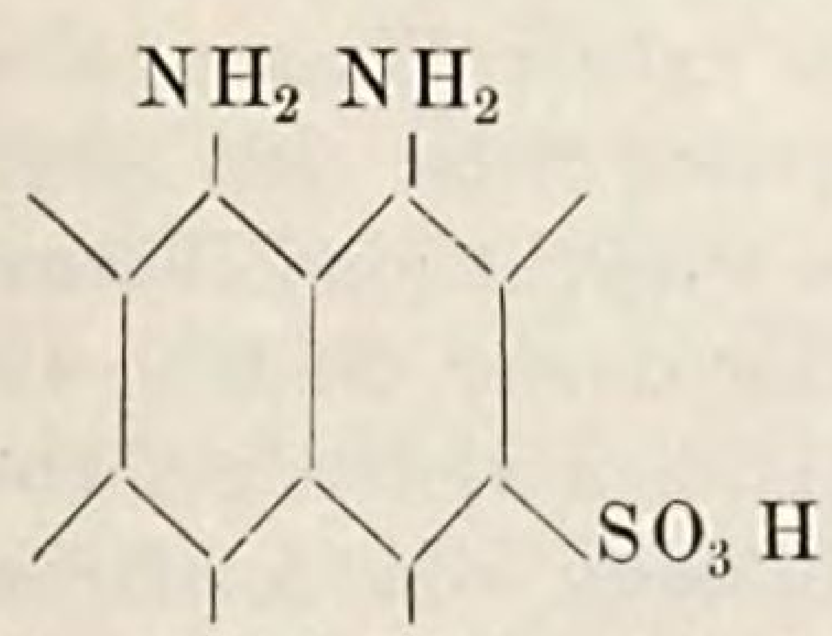
Nr. 67017. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-β_2-monosulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 15. April 1891 ab.

In der Patentschrift Nr. 61174 ist angegeben, dass Naphtalindisulfosäuren, einer energischen Nitrirung unterworfen, zwei Nitrogruppen aufnehmen. Es lassen sich aber auch geeignete Bedingungen finden, um die Naphtalin-β-monosulfosäure zu dinitriren. Durch Reduction wird aus dieser Dinitrosäure eine neue Diamidonaphtalinmonosulfosäure erhalten.

Beispiel: 230 kg naphtalin-β-monosulfosaures Natron werden in 1150 kg Schwefelsäure (66°) eingetragen, wobei ein Steigen der Temperatur über 30° C. zu vermeiden ist. Es wird auf 0° abgekühlt und Salpeterschwefelsäure, enthaltend 70 kg HNO_3, bei 0 bis 10° hinzugegeben. Nach einigen Stunden ist die Bildung der Mononitrosäure vor sich gegangen. Fügt man nun eine weitere Menge Salpeterschwefelsäure, 60 kg HNO_3 enthaltend, bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur hinzu, so entsteht unter lebhafter Reaction die Dinitrosäure. Man giesst nach mehrstündigem Stehen die Reactionsmasse in circa 2 Thle. einer gesättigten Salzlösung ($NaCl$, Na_2SO_4 oder K_2SO_4), wobei die Dinitroverbindung grösstentheils ausfällt; vollständig wird die Abscheidung beim Abkühlen. Man filtrirt ab und reducirt in der früher beschriebenen Weise, z. B. mit Eisen und Essigsäure, entfernt das gelöste Eisen durch Soda, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und säuert an. Nach dem Erkalten fällt die Diamidonaphtalinmonosulfosäure in schwach grau gefärbten kleinen Nadeln aus. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich; ihre Natron-, Kali- und Ammoniaksalze sind sehr leicht löslich und mit Kochsalz nicht fällbar. Die Säure hat noch basische Eigenschaften und bildet ein Chlorhydrat, das in Nadeln krystallisirt erhalten wird. Ein Aequivalent der Säure absorbirt nur ein Aequivalent salpetrige Säure und bildet damit eine nicht reactionsfähige Substanz. Da dieses Verhalten mit demjenigen der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α-disulfosäure Aléns vollständig übereinstimmt, da andererseits die neue Diamidonaphtalinmonosulfosäure mit Säuren erhitzt in eine Amidonaphtolmonosulfosäure übergeht, so ist ihre Constitution die folgende:



Die Säure verbindet sich leicht mit ein und zwei Aequivalenten von Diazokörpern.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Diamidonaphtalin-β_2-sulfosäure, darin bestehend, dass β-Naphtalinmonosulfosäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure bei einer 30° C. nicht überschreitenden Temperatur mit mindestens zwei Aequivalenten Salpetersäure behandelt wird, die entstandene Dinitrosäure in Form ihres Natron- oder Kalisalzes abgeschieden wird und dieses durch Behandlung mit Reductionsmitteln in die Diamidonaphtalin-β-sulfosäure übergeführt wird.

Nr. 67062. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtoldisulfosäure aus der Diamido-α-naphtalindisulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 16. December 1890 ab.

Die Naphtalindisulfosäure $\beta_1 \beta_4$ (α-Säure von Ebert und Merz) lässt sich nach den Angaben der Patentschrift Nr. 61174 durch Nitrirung und Reduction in eine Diamidonaphtalindisulfosäure überführen.

Geeignete Methoden der Darstellung sind dort angegeben. Diese Säure, welche als Diamido-α-säure bezeichnet wird, ist das Ausgangsmaterial für die nachstehenden Methoden, welche die Ueberführung der Säure in Amidonaphtoldisulfosäure bezwecken.

Wird die Diamido-α-säure mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, so tauscht sich ein Ammoniakrest gegen Hydroxyl aus, und es entsteht eine neue Amidonaphtoldisulfosäure „H". Die Reaction verläuft bei Einhaltung geeigneter Bedingungen nahezu quantitativ.

Beispiel I.

32 kg Diamido-α-säure werden mit 100 Liter Wasser und 10 kg Schwefelsäure ca. sechs Stunden auf 110 bis 120° C. erhitzt. Man lässt erkalten. Es scheiden sich schwach gelbliche Nadeln des in kaltem Wasser schwer löslichen sauren Ammoniaksalzes der Säure H aus. Durch ein einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man die Substanz vollkommen rein.

Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Die neutralen Salze sind leicht löslich.

Mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, die sich aus der Lösung in Form gelber zarter Nadeln abscheidet. Diese Diazoverbindung wird durch Alkalien violett gefärbt. Diazokörper reagiren auf die Säure H unter Bildung von Azofarben, ähnlich den bereits bekannten Amidonaphtolsäure-Farbstoffen, jedoch von bedeutend reineren Nüancen.

Erhitzt man die Diamido-α-säure mit Alkalien unter Druck, so verläuft, wenn zu hohe Temperaturen vermieden werden, die Reaction in der Weise, dass Ammoniak abgespalten wird und die Sulfogruppen unverändert bleiben. Es entsteht hierbei die Säure H nur in relativ untergeordneter Menge. Ebenso kann man durch Erhitzen mit Wasser oder Kalkmilch unter Druck H-Säure gewinnen.

In allen diesen Fällen entstehen jedoch in bedeutender Menge andere Säuren, welche als Uebergangsproducte aufzufassen sind und durch Erhitzen mit Säuren in H-Säure übergeführt werden können.

Beispiel II.

32 kg Diamido-α-säure werden mit 80 kg einer 40 proc. Natronlauge circa sechs Stunden auf 200 bis 210° C. erhitzt. Die Schmelze wird mit wenig Wasser verdünnt, mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark angesäuert und die Lösung 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Amidonaphtoldisulfosäure H durch Erhitzen der Diamido-α-naphtalindisulfosäure:

a) mit verdünnten Säuren,
b) mit Wasser, wässerigen Alkalien oder alkalischen Erden auf Temperaturen über 150° C. und Ueberführung der neben der H-Säure gebildeten Producte in H-Säure durch Erwärmen mit Mineralsäuren.

Nr. 67563. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 11. Mai 1890 ab.

Erhitzt man die im Patent Nr. 56058 beschriebene Naphtosultondisulfosäure oder die entsprechende Naphtoltrisulfosäure, bezw. Salze der genannten Körper mit Aetzalkalien, bis eine in Wasser gelöste Probe eine stark violette Fluorescenz zeigt, so ist die Bildung einer neuen, seither noch nicht bekannt gewesenen Dioxynaphtalindisulfosäure, welche sich vom $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin ableitet und sich charakteristisch von den bekannten Dioxynaphtalindisulfosäuren unterscheidet, vor sich gegangen.

Man verfährt entweder so, dass man die trockenen Salze der Naphtosultondisulfosäure oder der entsprechenden Naphtoltrisulfosäure in geschmolzenes Aetzkali, welches sich in einem offenen Schmelzkessel mit Rührwerk befindet, bei 170 bis 250° portionenweise einträgt, wobei man mit dem Eintragen einer neuen Portion jedesmal wartet, bis das auftretende Schäumen vorbei ist, oder so, dass man die genannten Ausgangsmaterialien in Teigform zur Anwendung bringt, dieselben mit

festem Aetzkali oder einer concentrirten Lösung desselben vermengt und dann erhitzt, bis das Aufhören des Schäumens der Schmelze das Ende der Reaction anzeigt. Je nach der angewendeten Temperatur und der Menge des Aetzalkalis tritt dieser Punkt früher oder später ein.

Das Erhitzen kann sowohl in einem offenen, als auch in einem geschlossenen Gefässe unter Druck stattfinden, und auch in diesem Falle kann die angewendete Menge des Aetzalkalis sowohl, als auch die Temperatur und die Zeitdauer der Schmelze wechseln.

Beispiel: 17,9 Thle. eines Teiges, welche 6,65 Thle. der oben erwähnten Naphtoltrisulfosäure oder das Aequivalent naphtosultondisulfosaures Natron enthalten, werden bei ca. 100° mit 13,5 Thln. Aetznatronlauge von 60 Proc. NaOH gemischt und auf 170 bis 220° so lange erhitzt, bis die Reaction beendigt ist, was sich durch ein rasches Sinken der stark schäumenden und hochgestiegenen Schmelzmasse zu erkennen giebt.

Die Schmelze wird hierauf in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Aus der heissen Lösung krystallisirt das dioxynaphtalindisulfosaure Natron theilweise, nach dem Erkalten derselben vollständig aus und wird durch Abfiltriren und Entfernen der anhaftenden Mutterlauge durch Waschen mit Kochsalzlösung in Form von gelblichweissen, glänzenden Blättchen erhalten.

Der Verlauf der Schmelze ist ein äusserst glatter. Es entsteht hierbei nur ein einheitlicher Körper, nur eine der möglichen Isomeren, von welcher bei Anwendung reiner Materialien nach obigem Verfahren stets mindestens 92 Proc., in der Regel aber 94 bis 96 Proc. in Substanz erhalten werden.

Die Reaction ist also in jeder Beziehung eine quantitative und unterscheidet sich durch dieses unerwartete Resultat sehr scharf von den zwei analogen Verfahren zur Darstellung der bisher bekannten Dioxynaphtalindisulfosäuren, welche

a) beim Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure bezw. der Naphtalintetrasulfosäure des Patentes Nr. 40893,
b) beim Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 22038

nie ein einheitliches Product liefern, sondern immer ein Gemenge von mindestens zwei Isomeren ergeben.

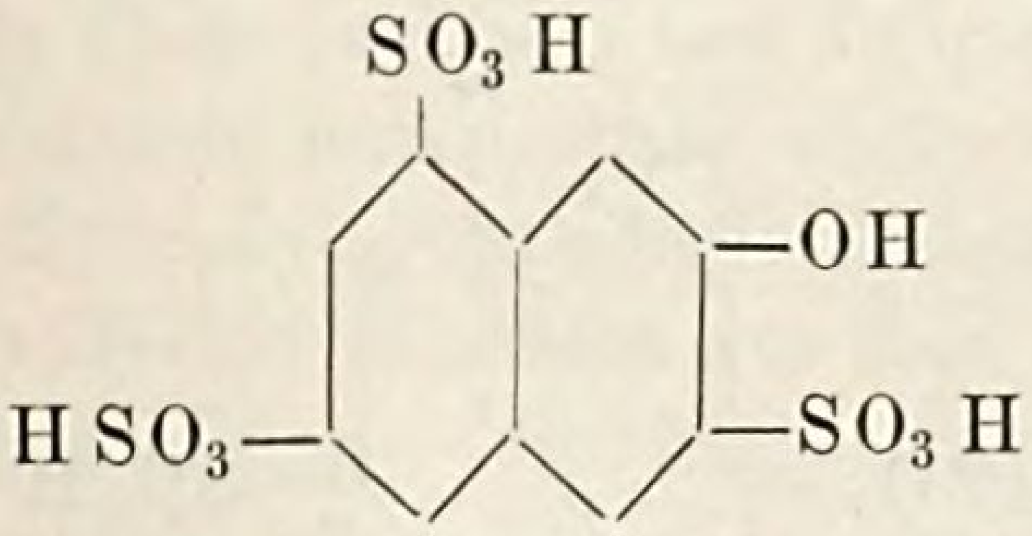
Nach a) wird nämlich gemäss dem Patent Nr. 40893 die Naphtalintetrasulfosäure, bezw. die daraus intermediär entstehende Naphtoltrisulfosäure der Alkalischmelze unterworfen, und man erhält, nach der Patentschrift arbeitend, ein Product, dessen Analysenzahlen und dessen Eigenschaft, mit Diazoverbindungen nur braune Azofarbstoffe bilden zu können, es als die in dem Patent charakterisirte Dioxynaphtalindisulfosäure, bezw. als ein Salz derselben kennzeichnet.

Unterwirft man jedoch dieses Product der fractionirten Krystallisation, sei es aus Wasser oder aus Kochsalzlösung, so erhält man nach

Wiederholung dieses Verfahrens mit den sich zuerst ausscheidenden Antheilen ungefähr 20 Proc. vom Ausgangsmaterial eines Körpers, dessen Analysenzahlen die gleichen sind wie die des Ausgangsmaterials, der somit ebenfalls als dioxynaphtalindisulfosaures Salz charakterisirt ist; dieser Körper ist jedoch in der am meisten charakteristischen Eigenschaft, nämlich in dem Vermögen, Azofarbstoffe zu bilden, vom Ausgangsmaterial vollständig verschieden. Er bildet mit den im Patent Nr. 40 893 genannten Diazoverbindungen nicht gleichmässig braune Farbstoffe, was als besonderes Charakteristicum für die Dioxynaphtalindisulfosäure eben dieses Patentes Nr. 40 893 besonders hervorgehoben wird, sondern er bildet unter den gleichen Umständen Azofarbstoffe, deren Töne sich von Orange über Scharlachroth bis Bordeauxroth erstrecken.

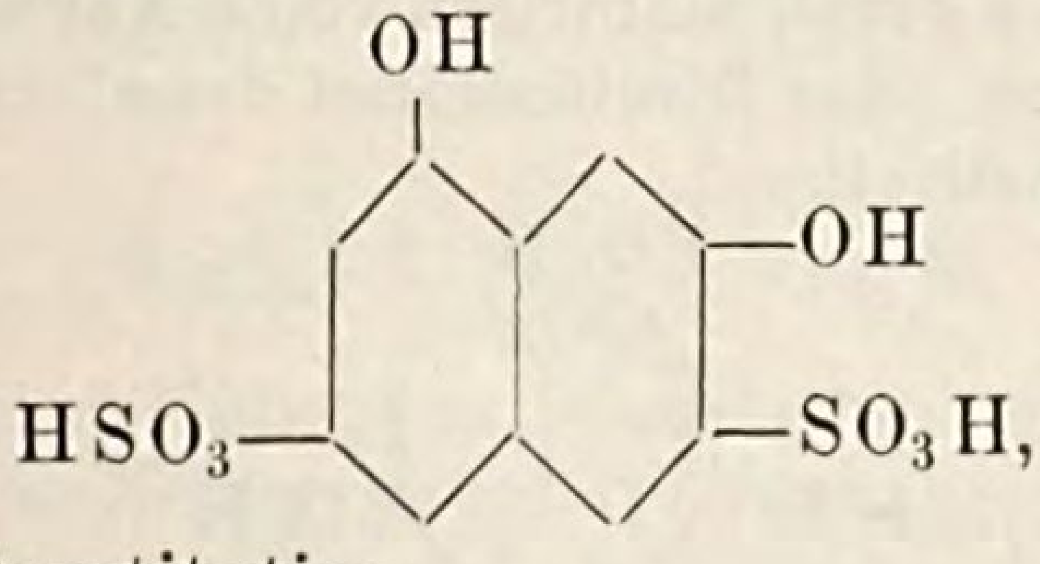
Es ist somit hier mit Sicherheit die Entstehung von mindestens zwei Isomeren nachgewiesen. Ebenso verhält es sich mit dem zweiten bekannten Verfahren.

Nach b) wird die β-Naphtoltrisulfosäure des Patents Nr. 22 038 von der Constitution

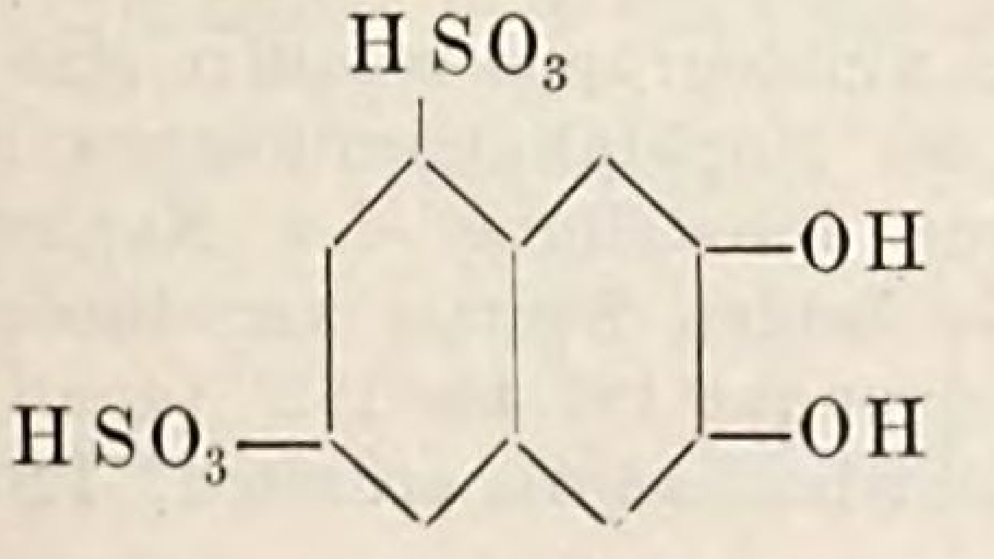


der Alkalischmelze unterworfen, wodurch ein Gemenge von zwei Isomeren entsteht. Dieselben, mit A und B bezeichnet, leiten sich von zwei verschiedenen Dioxynaphtalinen ab und unterscheiden sich in ihrem ganzen Habitus und in verschiedenen Reactionen, wie aus der weiter unten gegebenen Tabelle ersichtlich ist, scharf von einander. Ausserdem unterscheiden sich die Nüancen der daraus mit Hülfe derselben Base dargestellten Azofarbstoffe ähnlich, wie sich unter gleichen Umständen die Nüancen der von der R-Säure derivirenden Azofarbstoffe von den Nüancen der Azofarbstoffe, welche von der G-Säure deriviren, unterscheiden.

Der Isomeren A kommt die Constitution



der Isomeren B die Constitution

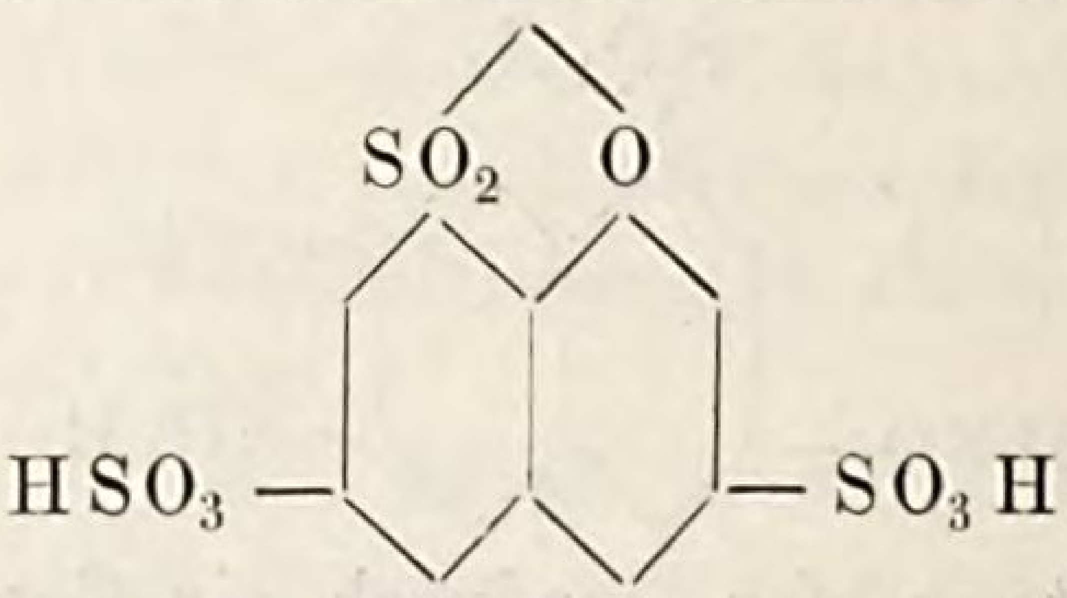


zu. Sie sind mit Leichtigkeit durch fractionirte Krystallisation des bei der Schmelze erhaltenen Gemenges der Natronsalze aus Wasser oder Kochsalzlösung, oder durch fractionirte Fällung mit Kochsalzlösung von einander zu trennen; das denselben zu Grunde liegende Dioxynaphtalin kann durch Abspaltung der Sulfogruppen wie üblich erhalten werden.

Die beiden Isomeren entstehen im ungefähren Mengenverhältniss von 70 Proc. dioxynaphtalindisulfosaurem Natron A zu 30 Proc. dioxynaphtalindisulfosaurem Natron B.

Dagegen ist es nicht möglich gewesen, aus dem nach dem hier beschriebenen Verfahren erhaltenen Reactionsproduct einen zweiten isomeren Körper zu isoliren, und es ergab sich durch dieses nagative Resultat die ganz unerwartete und neue Thatsache, dass der Process bei der Anwendung der Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56 058, bezw. der entsprechenden Naphtoltrisulfosäure ganz anders verläuft als in den zwei bekannten analogen Fällen, obwohl hier ebenso wie dort zur Bildung von Isomeren ausreichend Gelegenheit geboten war.

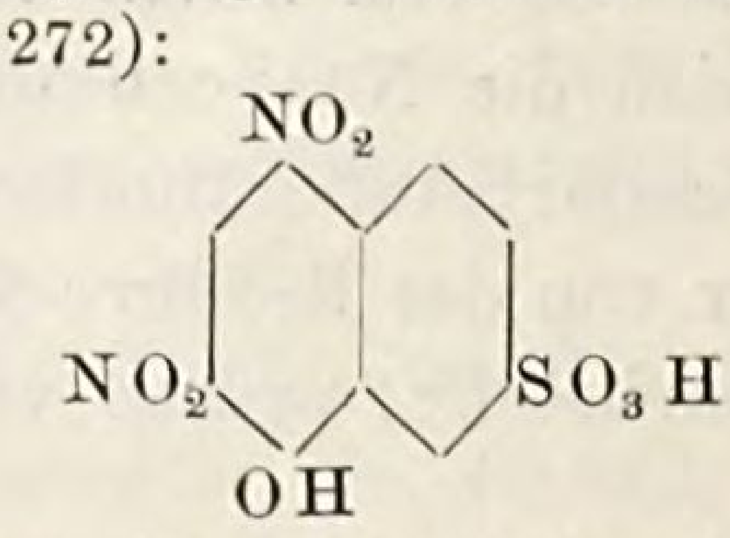
Für die Naphtosultondisulfosäure wurde die Constitution



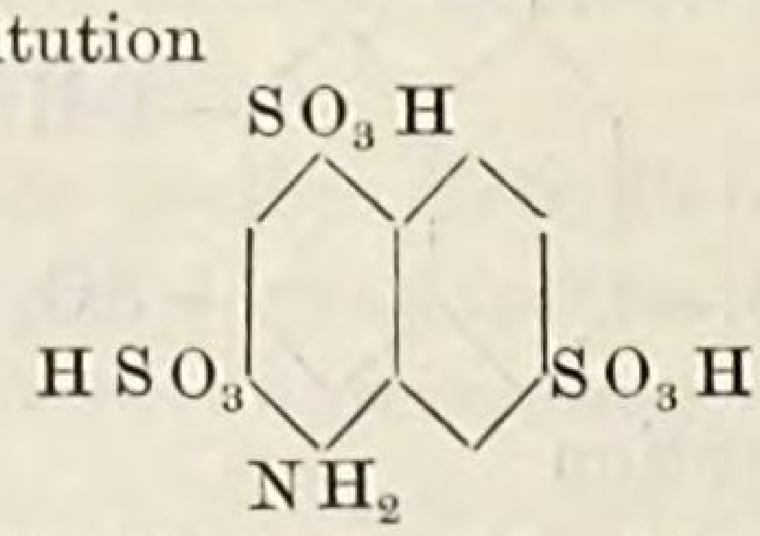
ermittelt*); demgemäss ist die Constitution der entsprechenden Naphtoltrisulfosäure die folgende:

*) Die Gründe, welche auf diese Formeln hinweisen, sind nachstehende:

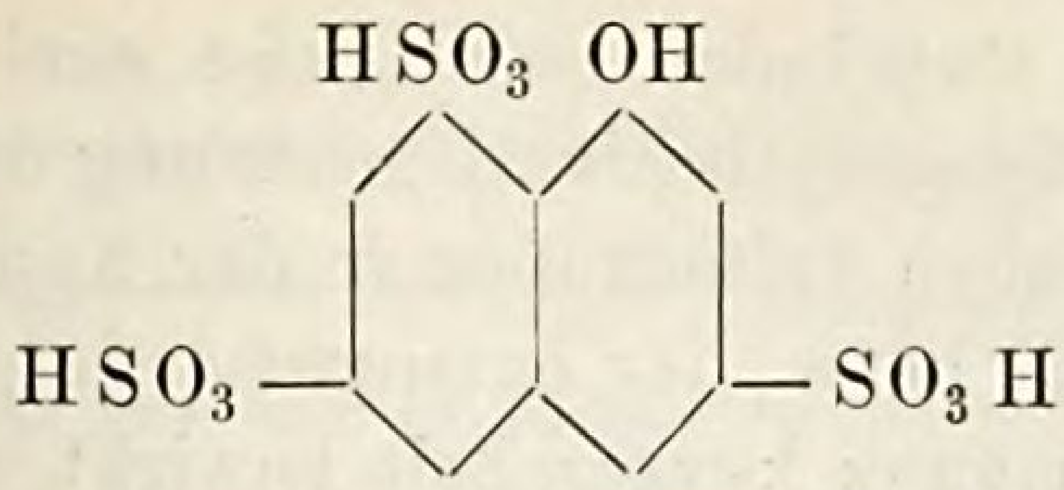
Die Constitution des Naphtolgelb ist wie folgt erwiesen (Armstrong, Chem.-Ztg. 1890, Nr. 17, S. 272):



Dasselbe entsteht auch glatt aus der α-Naphtylamintrisulfosäure des erloschenen Patents Nr. 22 545, welche durch Sulfuriren von α-Naphtylamin oder rationeller durch Sulfuriren der Mono- oder Disulfosäuren desselben erhalten wird. Dieser kommt demnach die Constitution

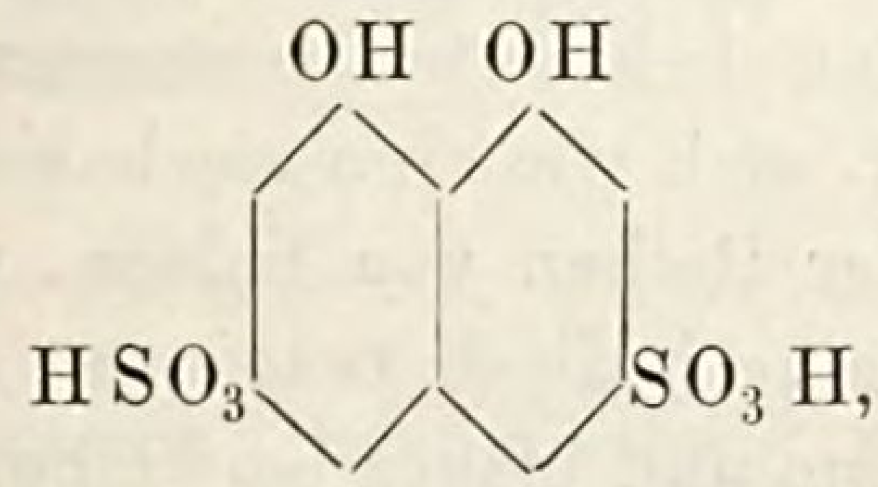


zu. Nach Elimination der Amidogruppe resultirt eine Naphtalintrisulfosäure, welche identisch ist mit der Naphtalintrisulfosäure des Patents Nr. 38 281, dem Ausgangsmaterial zur Darstellung der Naphtosultondisulfosäure des Patents Nr. 56 058, da die beiden Säuren verschiedener Herkunft dasselbe Trisulfochlorid vom Schmelzpunkt 191 bis 192° (auch von Armstrong und Wynne aus α-Naphtylamintrisulfosäure erhalten, Proceed. Chem. Soc. 1890,



Danach ist von vornherein durchaus nicht einzusehen, warum nicht auch hier wie in den vorher bekannt gewesenen, unter a) und b) besprochenen analogen Fällen beim Verschmelzen mit Alkali verschiedene isomere Dioxynaphtalindisulfosäuren auftreten sollten.

Erst die quantitative Ausbeute an nur einer Isomeren im Verein mit der Erkenntniss, dass dieselbe von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin sich ableitet und die Constitution wie folgt hat:

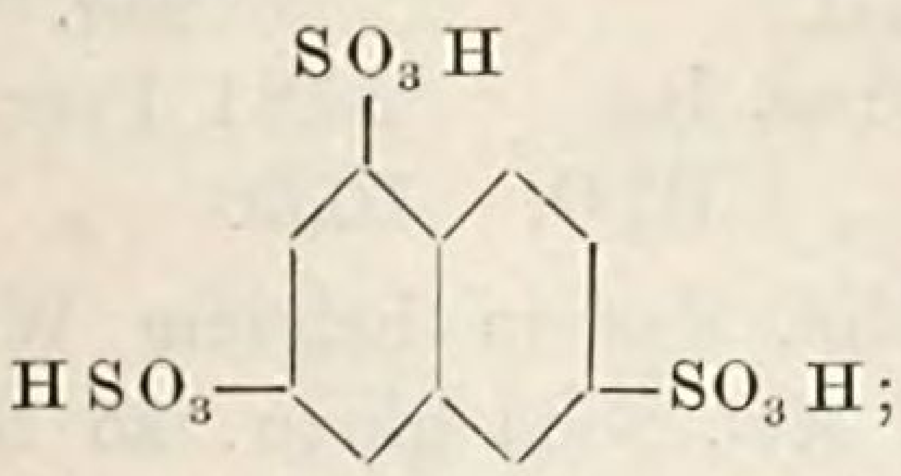


gab die Erklärung für diese Sachlage und führte zu dem Schlusse, dass diese besonderen Umstände nur deshalb eintreten konnten, weil der in der Peristellung zur Hydroxylgruppe befindlichen Sulfogruppe — offenbar durch diese in vielfacher Hinsicht vor der o-, p- und m-Stellung ausgezeichneten Sonderstellung — eine derart ausserordentlich gesteigerte Reactionsfähigkeit ertheilt wird, dass in der Aetznatronschmelze in erster Linie nur sie allein gegen Hydroxyl ausgetauscht wird.

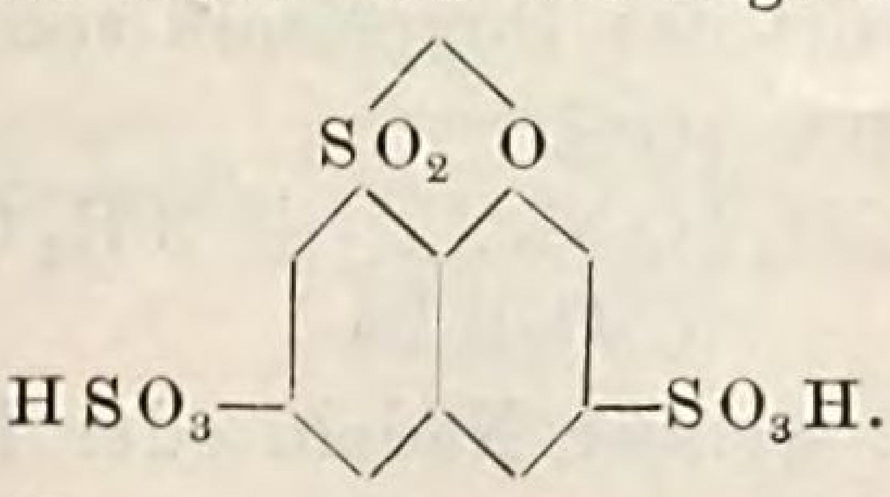
Dass dieser Austausch in vorliegendem Falle in der That viel leichter vor sich geht als in den zwei seither bekannten Fällen, erhellt schon daraus, dass die Schmelztemperaturen bei den unter a) und b) erwähnten Verfahren nahe um 250° herum gewählt werden müssen, wenn eine aus-

125, 126), sowie ein und dasselbe Nitro-, Amido-, Diazo-, Sulton- und Oxyderivat liefern.

Der Naphtosultondisulfosäure liegt somit die Naphtalintrisulfosäure von folgender Constitution zu Grunde:



da nun die glatte Sultonbildung aus Diazoverbindungen nur den beziehentlichen Derivaten der $\alpha_1\alpha_4$-Reihe zukommt (Nietzki, Chem.-Ztg. 1891, Nr. 18, S. 296), so unterliegt es keinem Zweifel, dass die Constitution der Naphtosultondisulfosäure des Patents Nr. 56058 sich wie folgt darstellt:



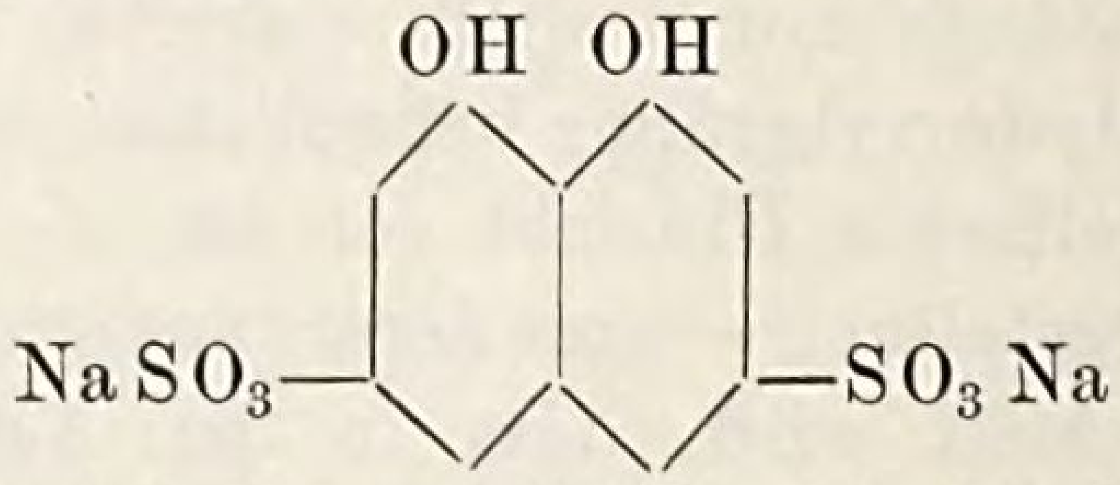
reichende Umsetzung stattfinden soll (siehe auch Patent Nr. 40893, Absatz III), während die quantitative Umsetzung der in der Peristellung zum Hydroxyl befindlichen Sulfogruppe in der Naphtosultondisulfosäure des Patents Nr. 56058, bezw. der entsprechenden Naphtoltrisulfosäure schon bei 185° binnen ganz kurzer Zeit bewirkt werden kann.

Noch zahlreichere unerwartete Momente, als die Bildungsweise der neuen Dioxynaphtalindisulfosäure bietet, finden sich in den Eigenschaften des neuen Körpers.

Die gewöhnlichen Unterscheidungsmerkmale desselben sind in nebenstehender Tabelle im Vergleich mit denjenigen der bekannten Dioxynaphtalindisulfosäure übersichtlich zusammengestellt.

Eine hervorragende Eigenschaft der neuen Dioxynaphtalindisulfosäure, welche sie von den bekannten Isomeren typisch unterscheidet, ist die Eigenthümlichkeit, sich wie eine vierbasische Säure zu verhalten. Demzufolge bildet sie vier Reihen von Salzen, von welchen zwei stark sauer, eine neutral und eine basisch reagiren.

Es ist gewiss auffallend und bisher bei keiner der übrigen bekannten Dioxynaphtalindisulfosäuren beobachtet, dass z. B. das Dinatriumsalz von der Formel:



derart stark sauer reagirt, dass es im Stande ist, Kohlensäure aus Soda und anderen Carbonaten mit der grössten Leichtigkeit auszutreiben.

Diese Eigenschaft besitzen auch andere entsprechende Salze, z. B. das Barytsalz von der Formel:

$$C_{10}H_4 \frac{(OH)_2}{(SO_3)_2} Ba,$$

welches durch Versetzen einer heissen Lösung des Dinatriumsalzes mit Chlorbaryumlösung entsteht und hierbei in Form von kleinen weissen, glänzenden Blättchen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, ausfällt.

Analyse:	Gef.	Ber.
	26,32 Proc. Ba	26,91 Proc. Ba
	9,89 „ H_2O.	10,60 „ H_2O.

Fügt man zu 1 Mol. des in heissem Wasser aufgeschlämmten Barytsalzes zunächst $^1/_2$ Mol. Soda hinzu, so fällt in Folge der stark sauren Eigenschaften des Körpers nicht, wie zu erwarten stände, Baryumcarbonat aus, sondern es erfolgt stürmische Kohlensäureentwickelung, das aufgeschlämmte Barytsalz löst sich klar auf und beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt das Doppelsalz von der Formel:

$$C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ ONa \\ (SO_3)_2 Ba \end{cases} + 3 H_2O$$

in Form kleiner, gelblich weisser Nadeln oder Blättchen aus.

Dioxynaphtalindisulfosaures Natron

		aus der β-Naphtoltrisulfosäure des Patents Nr. 22 038		aus der Naphtoltrisulfosäure bezw. Naphtalintetrasulfosäure des Patents Nr. 40893	vorliegenden Patents (Chromotropsäure)
		Isomere A	Isomere B		
Löslichkeit	in Wasser	ziemlich schwer löslich	sehr leicht löslich	ziemlich schwer löslich	leicht löslich
	in Na Cl-Lösung	schwer löslich	leicht löslich	ziemlich schwer löslich	unlöslich bezw. sehr schwer löslich
Krystallform, Krystallwasser		mikroskopische Nadeln	lange Nadeln und Spiesse $3^1/_2$ Molecüle	Nadeln 7 Molecüle	Nadeln oder Blättchen 2 Molecüle
Fluorescenz der alkalischen Lösung		blaugrün	violettblau	stark leuchtend violett	stark violettblau
Fe_2Cl_6	in neutraler Lösung	grünblau, bald missfarbig und verschwindend	beständige, stark violette Färbung	blaugrüne Färbung, missfarbig werdend und verblassend	intensiv grasgrüne Färbung, sich nur langsam verändernd
	in alkalischer Lösung	brauner Niederschlag in brauner Lösung	klare gelbrothe Lösung	schmutzig brauner Niederschlag	braungrüner Niederschlag
Chlorkalklösung	1 bis 2 Tropfen	geringe, gelbe Färbung, die verschwindet	gelblich braune Färbung	schwach gelbgrün, dann gelbbraun	orange Färbung, momentan verschwindend, dann bei vorsichtiger Behandlung vorübergehend fuchsinrothe Färbung
	etwas mehr	rosaroth	intensiver	röther werdend	bleibend rothorange
grosser Ueberschuss		intensiv purpurroth	verschwindend bis auf einen gelblichen Schein	rothviolett und trübe	nach und nach gelb werdend

Analyse:	Gef.	Ber.
	26,11 Proc. Ba	25,75 Proc. Ba
	10,40 „ H_2O.	10,16 „ H_2O.

Erst beim Hinzufügen von einem weiteren 1/2 Mol. Soda zu dem Dibaryumnatriumsalz fällt kohlensaures Baryt nieder und in der Lösung befindet sich nun das Salz:

$$C_{10}H_4\begin{cases}OH\\ONa\\SO_3Na\\SO_3\frac{Ba}{2},\end{cases}$$

das Dinatriumbaryumsalz.

Beim Hinzufügen eines dritten 1/2 Mol. Soda fällt abermals kohlensaurer Baryt aus und so entsteht das Trinatriumsalz.

Es gelingt selbstverständlich, auch andere dreifach gesättigte Salze, z. B. ein Tribaryumsalz, darzustellen, wenn man an Stelle der Soda, dem in heissem Wasser aufgeschlämmten Dibaryumsalz, die nöthige Menge kohlensauren Baryts hinzufügt und bis zur eingetretenen Lösung desselben kurze Zeit kocht.

Die dreifach gesättigten Salze lösen sich alle sehr leicht in Wasser, reagiren neutral und oxydiren sich rasch an der Luft.

Dasselbe gilt in erhöhtem Maasse von den vierfach gesättigten Salzen, welche durch Hinzufügen z. B. eines Molecüls Aetzalkalis zu einem Molecül eines dreifach gesättigten Salzes entstehen. Dieselben konnten nicht krystallisirt erhalten werden; ihre Lösungen reagiren alkalisch.

Diese physikalisch-chemischen Besonderheiten kommen nur der neuen Dioxynaphtalindisulfosäure zu; sie verdankt dieselben der Peristellung ihrer beiden Hydroxylgruppen.

In gleichem Maasse macht sie ihren Einfluss auch bei der Verwerthung zur Herstellung von Azofarbstoffen geltend.

Das Verhalten der neuen Dioxynaphtalindisulfosäure zu Diazoverbindungen stempelt dieselbe zum Träger ganz besonderer Effecte, indem derselben:

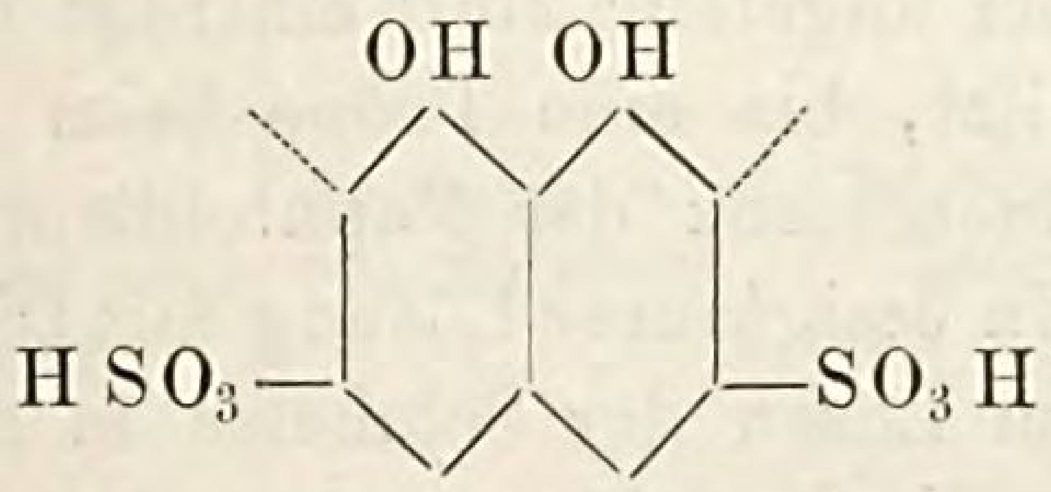
a) das Vermögen innewohnt, sich mit besonderer Leichtigkeit sogar in schwach saurer Lösung mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen, welche darum besonders werthvoll sind, weil sie in Folge der Peristellung der darin enthaltenen Hydroxyle mit Metallbeizen Lacke liefern, somit Beizenfarbstoffe von ganz ausgezeichneter Qualität sind;

b) weiter das Vermögen innewohnt, sich mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen Diazoverbindung zu verbinden, durch welche Eigenschaft man zu Farbstoffen gelangt, welche, im sauren Bade gefärbt, blauschwarze, mit Beizen gefärbt grünschwarze Töne erzeugen.

Bekanntlich konnten blauschwarze Farbstoffe seither nur aus Disazo-, nicht aber aus Diazoverbindungen hergestellt werden, und es kommt somit in diesem Falle durch die Eigenschaften der neuen Dioxynaphtalindisulfosäure ein ganz besonderer unerwarteter Effect zu Stande.

Derartige schwarze Farbstoffe erhält man auch nicht aus derjenigen Dioxynaphtalindisulfosäure, welche man durch Sulfuriren von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin gewinnt.

Offenbar spielt bei der letzteren Reaction der symmetrische Aufbau des ganzen Molecüls eine bedeutende Rolle, aus welchem hervorgeht, dass in der neuen Dioxynaphtalindisulfosäure zwei gleichwerthige, für Diazoverbindungen leicht angreifbare o-Stellungen enthalten sind, die allen anderen bekannten Isomeren fehlen.



Diese, wie angedeutet, erhältlichen zwei Reihen von Farbstoffen sind sowohl als Säurefarbstoffe, wie auch als Beizenfarbstoffe von Wichtigkeit, weil es mit Hülfe von verschiedenen Beizen gelingt, mit einem und demselben Farbstoff Nüancen zu erzielen, welche vom feurigsten Scharlachroth über Bordeaux, Marron und Violett bis zum tiefsten Blauschwarz heranreichen, das dem Blauholzschwarz an Schönheit gleich ist und dasselbe an Echtheit übertrifft.

Wegen ihrer charakteristischen Eigenschaften werden diese Farbstoffe „Chromotrope" genannt und die nach vorliegendem Verfahren hergestellte Dioxynaphtalindisulfosäure wird deshalb kurz als „Chromotropsäure" bezeichnet.

Die Eigenschaft, derart werthvolle Beizenfarbstoffe zu liefern, verdankt die Chromotropsäure in Uebereinstimmung mit der v. Kostanecki'schen Regel wieder der Peristellung ihrer Hydroxylgruppen, und es ist nach obigen Darlegungen ersichtlich, dass die Chromotropsäure in ihrer technischen Verwendbarkeit durch die Summe der werthvollen Eigenschaften, welche ihr durch die Peristellung zukommen, alle analogen, homologen und isomeren Dioxynaphtalindisulfosäuren übertrifft.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure, darin bestehend, dass man die im Patent Nr. 56058 beschriebene Naphtosultondisulfosäure oder die entsprechende Naphtoltrisulfosäure, bezw. deren Salze mit Aetzalkalien mit oder ohne Anwendung von Druck auf Temperaturen von 170 bis 250^0 C. erhitzt.

Nr. 67829. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 18. August 1889 ab.

Die im Patent Nr. 40571 beschriebene Naphtoldisulfosäure S lässt sich durch Verschmelzen mit Alkalien leicht in eine neue Dioxynaphtalinmonosulfosäure überführen, welche sich charakteristisch von den bis jetzt bekannten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren unterscheidet. Sie enthält die beiden Hydroxylgruppen in der $\alpha_1 \alpha_4$- oder Peri-Stellung.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Sulfosäure besteht darin, dass man das Natronsalz der Naphtoldisulfosäure S etwa in 3 Thle. Aetznatron bei ungefähr 250^0 einträgt und so lange bei dieser Temperatur verschmilzt, bis eine Probe beim Lösen in Wasser das Verschwinden der Fluorescenz der Naphtoldisulfosäure S anzeigt und die Farbstoffbildung in essigsaurer Lösung mit Diazoverbindungen nicht mehr zunimmt. Beim Lösen der Schmelze in so viel Salzsäure, dass gerade eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht, fällt das saure Natronsalz der neuen Säure als schwerer Niederschlag aus.

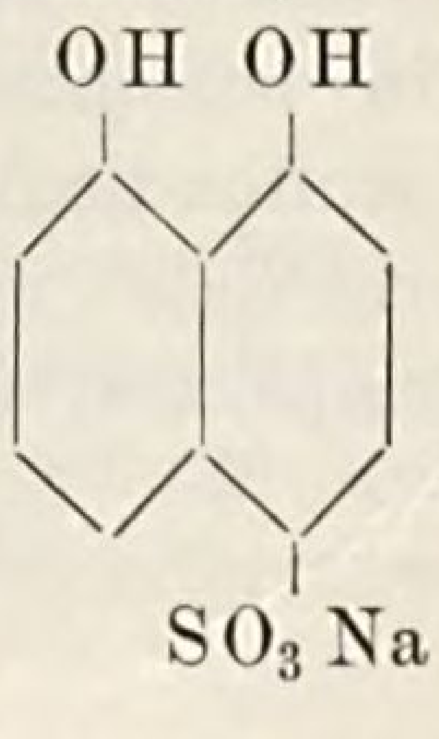
Besser als in offenen Gefässen bildet sich die neue Dioxynaphtalinmonosulfosäure, wenn man das Verschmelzen in geschlossenen Gefässen unter Druck vornimmt. Man kann dann eine wesentlich verdünntere Natronlauge anwenden und erzielt schon mit einer 20- bis 30 proc. Lauge gute Resultate. An Stelle der α-naphtoldisulfosauren Salze kann man auch die Sultonsulfosäure oder deren Salze verwenden.

Nach dem vorstehenden Verfahren erhält man nur die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure, und zwar in quantitativer Ausbeute. Die isomere $\alpha_1 \alpha_2$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure, deren Entstehung neben der obigen Säure zu erwarten war, lässt sich in dem Endproduct des Verfahrens nicht nachweisen.

Von den bekannten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren, der des Patents Nr. 42261, sowie den durch Verschmelzen von R- und G-Salz zu erhaltenden, unterscheidet sich die vorliegende Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche als Dioxynaphtalinmonosulfosäure S bezeichnet wird, charakteristisch in ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagentien.

Die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S verhält sich im Allgemeinen wie eine dreibasische Säure.

Das saure Natronsalz derselben,



wie es durch Ansäuern der Schmelze gewonnen wird, krystallisirt aus sehr concentrirter wässeriger Lösung in seidenglänzenden, weissen Blättchen ohne Krystallwasser.

Verhalten der verschiedenen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.

gegen	Patent Nr. 42261	aus R-Salz	aus G-Salz	aus Schöllkopf'scher Säure Patent Nr. 40751
Eisenchlorid	Grün, unbeständig	intensives Violett	Grün, unbeständig	schmutzig grüner Niederschlag
1 bis 2 Tropfen Chlorkalk	Bernsteingelb	Bernsteingelb	Purpurroth	grüne Lösung, unbeständig
überschüssiger Chlorkalk	Färbung verschwindet vollständig	Färbung wird intensiver	Färbung wird intensiver	Entfärbung

Das saure Baryumsalz lässt sich durch Erhitzen der Lösung des sauren Natronsalzes mit Chlorbaryumlösung erhalten. Es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in haarfeinen Nädelchen.

Eine zweite Reihe von Salzen, in welchen nicht nur das Wasserstoffatom der Sulfogruppe, sondern auch dasjenige einer Hydroxylgruppe des Dioxynaphtalins durch Metall ersetzt ist, entsteht beim Behandeln der Lösungen der sauren Salze mit Carbonaten. Es ist also auch möglich, gemischte Salze der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S darzustellen. So bildet sich aus dem sauren Baryumsalz

$$\begin{array}{l}\qquad\quad\mathrm{OH\qquad HO}\\ \mathrm{C_{10}H_5{-}OH\qquad HO{-}C_{10}H_5,}\\ \qquad\quad\mathrm{SO_3\;Ba\;SO_3}\end{array}$$

indem man seine Lösung mit 1 Mol. kohlensauren Natron versetzt, zunächst das gemischte Salz:

$$\begin{array}{l}\qquad\quad\mathrm{OH\qquad NO}\\ \mathrm{C_{10}H_5{-}ONa\quad NaO{-}C_{10}H_5}\\ \qquad\quad\mathrm{SO_3\;Ba\;SO_3}\end{array}$$

und erst durch Zusatz eines weiteren Molecüls Natroncarbonat wird das Baryum ersetzt und als Baryumcarbonat abgeschieden. In der Lösung befindet sich dann ein Salz, welches in schönen, durchsichtigen, farblosen, breiten Blättern krystallisirt. Nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren dieselben beim Erhitzen auf 100° ihr Krystallwasser:

$$\text{Für }\mathrm{C_{10}H_5}\begin{cases}\mathrm{OH}\\ \mathrm{ONa}\\ \mathrm{SO_3Na}\end{cases} + 2\,\mathrm{H_2O}.$$

Ber.	Gef.
11,25 Proc. Wasser.	11,40 Proc. Wasser.

Das entsprechende Baryumsalz lässt sich aus dem oben beschriebenen sauren Baryumsalz durch Kochen seiner Lösung mit Baryumcarbonat gewinnen, wobei sich Kohlensäure entwickelt. Dasselbe enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser:

$$\text{Für } C_{10}H_5\begin{cases} OH \\ O \text{———} \\ SO_3 \text{—} \end{cases}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!>Ba + 1^1/_2\, H_2O.$$

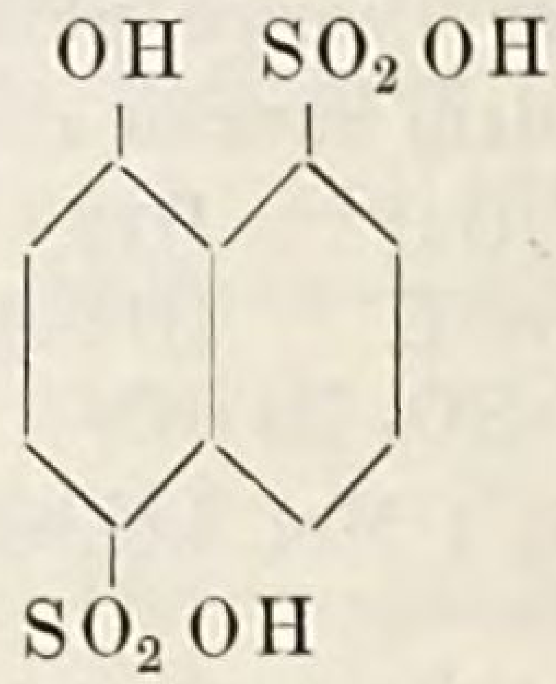
Ber.	Gef.
6,4 Proc. Wasser.	6,5 Proc. Wasser.

Es bildet mikroskopische, röthlich gefärbte Kryställchen.

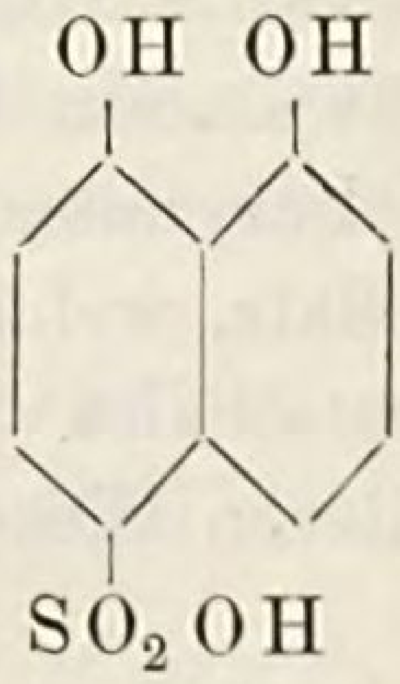
Durch Aetzalkalien oder Metalloxyde entstehen die gesättigten Salze, in welchen auch das Wasserstoffatom der zweiten Hydroxylgruppe durch Metall substituirt ist. Dieselben zeigen grosse Löslichkeit und geringe Krystallisationsfähigkeit und ihre Lösungen werden an der Luft schnell missfarben.

Es gelingt nicht, aus den Salzen durch Salzsäure die freie Säure abzuscheiden, indessen wurde sie aus dem Baryumsalz durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure erhalten. Sie effloreseirt im Exsiccator in weissen Krystallaggregaten, die an der Luft nicht zerfliessen.

Erhitzt man eine wässerige Lösung derselben im geschlossenen Rohr mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° C., so spaltet sich die Sulfogruppe ab, und es resultirt ein Dioxynaphtalin, das sich in allen seinen Eigenschaften mit dem von Erdmann (Ann. 247, 357) beschriebenen $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin identisch erweist. Da nun die α-Naphtoldisulfosäure S die folgende Constitution besitzt:



so muss der vorliegenden Dioxynaphtalindisulfosäure die nachstehende Constitutionsformel zukommen:



weshalb sie auch als $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure bezeichnet wird.

Sei es nun, dass die Peri-Stellung der Hydroxylgruppen, oder sei es, dass ferner die in α-Stellung dazu befindliche Sulfogruppe der neuen

Säure charakteristische Eigenschaften verleiht, die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure übertrifft in ihrem Verhalten gegen Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen, mit denen sie sich schon in saurer Lösung verbindet, alle bisher bekannten Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren, unter denen sie als die werthvollste erscheint, da die aus ihr darzustellenden Azofarbstoffe die noch fehlenden Lücken im Azofarbengebiet ausfüllen. So giebt sie bereits mit Diazobenzol und dessen Homologen prachtvolle fuchsinrothe Azofarbstoffe, welche sich in Klarheit der Nüancen dem Säurefuchsin ebenbürtig an die Seite stellen, dasselbe aber durch ihre wesentlich grössere Licht- und Luftechtheit übertreffen (Patent Nr. 54116).

Mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins und Dianisidins, sowie deren Homologen und Analogen entstehen sehr schöne grünblaue substantive Farbstoffe von grosser Lichtechtheit, welche auch Wolle im sauren Bade walkecht anfärben. Mit den Diazoverbindungen aus Sulfanilsäure und α-Naphtylamin bezw. dessen Analogen bilden sich sehr werthvolle, Wolle im sauren Bade blau färbende Producte.

Die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure führt aber auch zu den ersten grünen Azofarbstoffen, wenn man sie mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazokörper verbindet, welche α-Amidonaphtoläther enthalten. Alle diese Azofarbstoffe zeichnen sich neben der Klarheit ihrer Nüancen und der vorzüglichen Lichtechtheit noch durch grosse Farbkraft und ein bedeutendes Egalisirungsvermögen aus, wie es bisher nur Farbstoffen mit basischen Gruppen (Azocarmin, Orseilleersatz und Echtgelb) eigenthümlich ist.

In Folge der in dieser $\alpha_1 \alpha_4$-Dinaphtalin-α-monosulfosäure vorhandenen Peri-Stellung der Hydroxylgruppen besitzen die Farbstoffe auch die werthvolle Eigenschaft, mit Metalloxyden, vor allem mit Chromsalzen, walkechte Lacke zu geben, die durch ihre Nüance von den ursprünglichen Farbstoffen wesentlich verschieden sind.

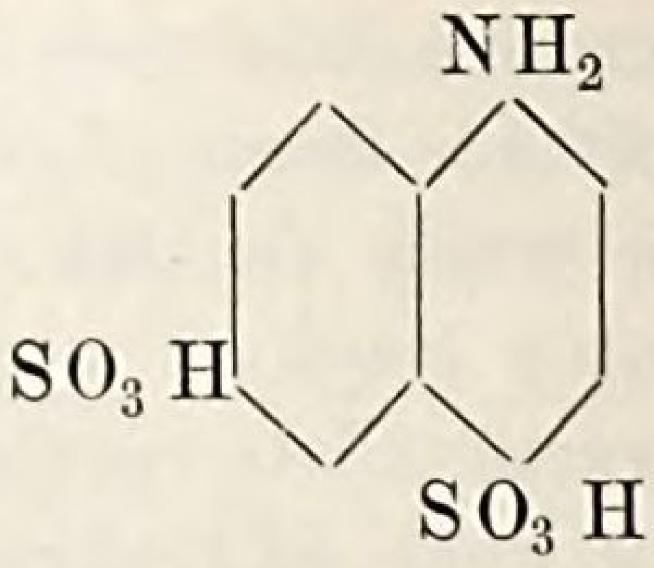
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure durch Verschmelzen der im Patent Nr. 40571 beschriebenen α-Naphtoldisulfosäure S, deren Sulton oder deren Salzen mit Alkalien mit oder ohne Anwendung von Druck bei Temperaturen von 200 bis 280° C.

Nr. 68232. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α_1-Amido-β_3-naphtol-α_2-sulfosäure.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 1. September 1891 ab.

Im Patent Nr. 57114 ist gezeigt, dass die α-Naphtylamindisulfosäure II des Patents Nr. 41957, welche nach Armstrong (Proc. of the chem. Soc. 86, 1890, p. 125) die Constitution:



besitzt, durch Schmelzen mit Aetznatron leicht in eine bis dahin unbekannte Dioxynaphtalinsulfosäure übergeführt werden kann, deren Hydroxyl- und Sulfogruppen die bezw. Stellungen

$$OH : SO_3H : OH = \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_3$$

besitzen.

Entgegen dem Verhalten der α-Naphtylaminmonosulfosäure $\alpha_1 \alpha_2$, welche beim Verschmelzen mit Aetznatron zuerst die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht, bleibt hier unterhalb einer gewissen Temperatur die Amidogruppe intact, und nur eine Sulfogruppe wird durch Hydroxyl ersetzt. Es entsteht so eine bis jetzt unbekannte α-Amido-β-naphtolsulfosäure. Die Temperatur, bei welcher diese Reaction vor sich geht, beträgt 180 bis 200° C. Oberhalb dieser Temperatur geht der Process weiter, und spaltet sich auch die Amidogruppe ab unter Ersatz derselben durch Hydroxyl. Das Ende des ersten Stadiums zeigt sich daran, dass die Natronschmelze plötzlich so dick wird, dass dieselbe kaum mehr gerührt werden kann. Löst man jetzt eine Probe in Wasser und versetzt mit Salzsäure, so fällt die neue Amidonaphtolsulfosäure beinahe sofort in kleinen, glänzenden Krystallen aus. Ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften nach ist diese Säure eine α-Amido-β-naphtolmonosulfosäure: $NH_2 : OH : SO_3H = \alpha_1 \beta_3 \alpha_2$.

Nebenstehende Tabelle zeigt die Eigenschaften der neuen Säure im Vergleich mit den bis jetzt bekannten Amidonaphtolsulfosäuren.

Beispiel zur Darstellung der Säure.

30 kg α-naphtylamindisulfosaures Natron werden mit 60 kg Aetznatron und 20 kg Wasser bei 180 bis 200° so lange verschmolzen, bis die Masse so dick geworden ist, dass sie nur noch schwer gerührt werden kann, oder aber man schmilzt so lange, bis eine herausgenommene Probe nach dem Lösen in Wasser bei Ansäuern mit Salzsäure eine Zunahme an ausgeschiedener Amidonaphtolsulfosäure nicht mehr erkennen lässt. Alsdann schöpft man die Schmelze aus, löst in ca. 500 Liter Wasser und setzt so viel Salzsäure zu, bis bleibende saure Reaction eintritt. Die neue Säure scheidet sich in kleinen Kryställchen aus; sie wird abfiltrirt und event. durch nochmaliges Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure gereinigt.

Die α-Amido-β-naphtolmonosulfosäure dient zur Darstellung neuer Rohmaterialien und Farbstoffe.

NH_2 : OH : SO_3H	Literatur	Löslichkeit in Wasser	Eisenchlorid	Diazo-verbindung	Combination der Diazo-verbindung mit R-Salz	Darstellungs-weise
1. $\alpha_1\beta_3\alpha_2$	vorliegende Patentschrift	freie Säure schwer, Salze leicht, fluoresc. blauviolett	wird bräunlich, bleibt klar	goldgelb, sehr schwer löslich	blauroth	Verschmelzen von α-Naphtylamindisulfosäure II
2. $\beta_1\beta_2\beta_3$	Patent Nr. 53076	schwer löslich, fluoresc. violett	anfangs dunkelblau, später missfarbig	rothorange	bordeaux-roth	Verschmelzen von Amido-R-Salz
3. $\beta_1\alpha_4\beta_3$	Patent Nr. 53076	fluoresc. blau	schmutzig bordeaux-roth	canariengelb	violett-schwarz	Verschmelzen von Amido-G-Säure
4. $\alpha_1\beta_1\alpha_2$	—	schwer löslich	braun	nicht diazotirbar	violett-schwarz	Reduction von Azo-farbstoffen
5. $\alpha_1\alpha_2\beta_1$	Ber. 25, S. 1403	schwer löslich	braun	nicht diazotirbar	violett-schwarz	Reduction von Azo-farbstoffen
6. $\alpha_1\beta_1\alpha_3$	Ber. 25, S. 1403	schwer löslich	braun	nicht diazotirbar	violett-schwarz	Reduction von Azo-farbstoffen
7. $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$	Ber. 25, S. 1403	schwer löslich	braun	?	violett-schwarz	Reduction von Azo-farbstoffen
8. $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$	Ber. 25, S. 1403	schwer löslich	braun	?	violett-schwarz	Reduction von Azo-farbstoffen
9. $\alpha_1\alpha_4$ x	Friedländer 2, S. 400; Pat. Nr. 54662 u. 62289	schwer löslich	braun	nicht diazotirbar	violett-schwarz	Sulfuriren von Amido-naphtol
10. $\beta_1\alpha_1\beta_3$	Witt, Ber. 21, S. 3475	schwer löslich, ohne Fluoresc.	braun	nicht diazotirbar	violett-schwarz	Reduction von Azo-farbstoffen
11. $\beta_1\alpha_1\beta_4$	Witt, Ber. 21, S. 3477	schwer löslich	braun	nicht diazotirbar	violett-schwarz	Reduction von Azo-farbstoffen
12. $\beta_1\alpha_1\alpha_4$	Witt, Ber. 21, S. 3474	schwer löslich	braun	nicht diazotirbar	violett-schwarz	Reduction von Azo-farbstoffen
13. $\beta_1\alpha_1\alpha_3$	Witt, Ber. 21, S. 3478	schwer löslich	braun	nicht diazotirbar	violett-schwarz	Reduction von Azo-farbstoffen
14. $\alpha_1\alpha_2$ x	Seidel, Ber. 21, S. 423	schwer löslich	braun	nicht diazotirbar	violett-schwarz	Sulfuriren von Amido-naphtol

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der α-Amido-β-naphtolmonosulfosäure ($NH_2 : OH : SO_3H = \alpha_1 \beta_3 \alpha_2$) durch Verschmelzen von α-Naphtylamindisulfosäure II des Patents Nr. 41957 mit Aetznatron bei 180 bis 200° C.

Nr. 68564. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtols.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 1. November 1891 ab.

Das $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol (Patent Nr. 49448) kann durch Behandeln mit Schwefelsäure von 66° B. leicht in eine Monosulfosäure übergeführt werden. Zur Darstellung der letzteren verwendet man zweckmässig das Sulfat des $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtols, indem man beispielsweise wie folgt verfährt:

10 kg getrocknetes und fein gepulvertes $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtolsulfat werden allmählich unter Kühlung in 30 kg Schwefelsäure von 66° B. eingerührt. Nach beendetem Eintragen überlässt man das Gemenge ca. vier Stunden lang sich selbst, bezw. so lange, bis eine Probe sich in kalter verdünnter Sodalösung klar löst; während dieser Zeit erstarrt das Ganze zum dicken Brei, der in ca. 150 Liter Eiswasser eingetragen wird. Die abgeschiedene $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtolmonosulfosäure wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Durch Ueberführen in ein Alkalisalz und Wiederausfällen aus dessen Lösung kann sie gereinigt werden.

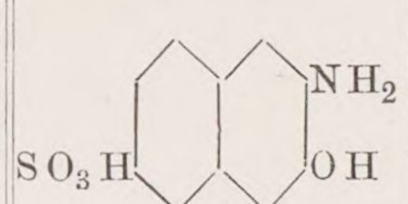
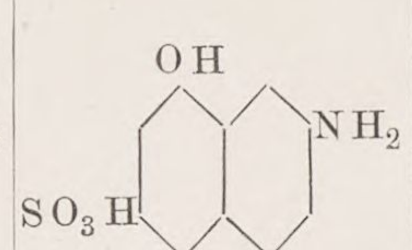
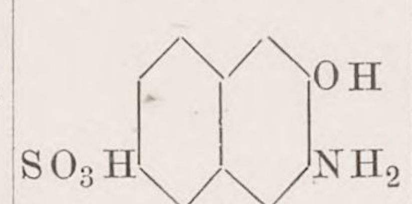
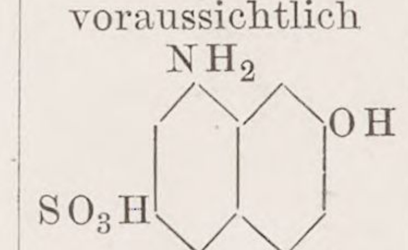
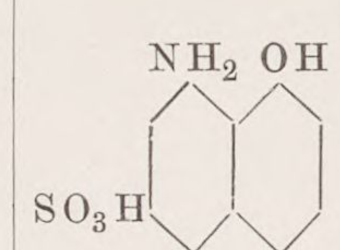
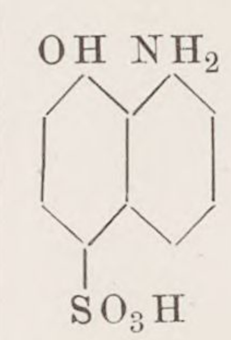
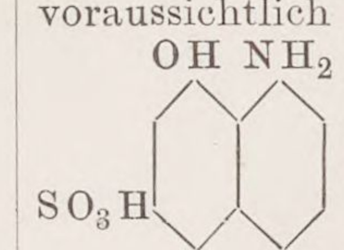
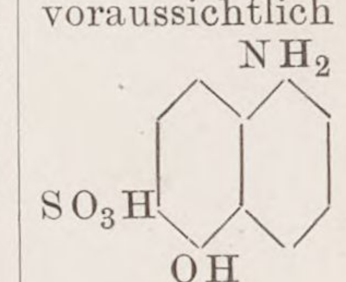
Die Sulfurirung kann durch Erwärmen event. auf dem Wasserbade beschleunigt werden.

Die so erhaltene $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtolmonosulfosäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, aus heisser wässeriger Lösung krystallisirt sie beim Erkalten derselben in feinen Nadeln. Gut krystallisirt erhält man die neue Säure, wenn man heisse wässerige Lösungen ihrer Alkalisalze mit Essigsäure übersättigt und erkalten lässt.

Die $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtolsulfosäure geht bei Einwirkung von salpetriger Säure in eine leicht zersetzliche Verbindung über, die sich in viel Wasser mit intensiv grüngelber Farbe löst und sich aus concentrirteren Lösungen als gelber Niederschlag ausscheidet. Lässt man dieses Product auf eine alkalische Lösung von β-Naphtoldisulfosäure R einwirken, so entsteht sofort eine tief rothviolette Lösung. Das aus derselben abgeschiedene Reactionsproduct hat jedoch nur eine ganz geringe Verwandtschaft zur Faser und zeigt nicht den Charakter eines wirklichen Azofarbstoffes.

Mit Diazokörpern in alkalischer, bezw. saurer Lösung zusammengebracht, liefert die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure Azofarbstoffe. Ihre wässerige Lösung zeigt folgende Reactionen:

Tabelle zu Naphtalinderivate: D. R.-P. Nr. 68564.

	Amidonaphtol-sulfosäure R Patent Nr. 53076	Amidonaphtol-sulfosäure G (bezw. γ) Patent Nr. 53076	Amidonaphtol-sulfosäure aus Dioxynaphtalin-sulfosäure R Patent Nr. 62964	Amidonaphtol-sulfosäure aus der Dioxysäure aus β-Naphtol-δ-disulfosäure Patent Nr. 63956	Amidonaphtol-sulfosäure aus α-Naphtylamin-disulfosäure B Patent Nr. 57007	Amidonaphtol-sulfosäure aus α-Naphtylamido-disulfosäure ε	Amido-naphtolsulfo-säure aus α-Naphtyl-amindisulfo-säure S Patent Nr. 63074	Amidonaphtol-säure aus $\alpha_1\alpha_4$-Amido-naphtol Patent Nr. 62289	$\alpha_1\alpha_3$-Amido-naphtolsulfo-säure
Löslichkeit der freien Säure in Wasser	schwer löslich; 1 Theil in 3980 Theilen Wasser von 15°	sehr schwer löslich in heissem Wasser	schwer löslich; 1 Theil in 1160 Theilen Wasser von 15°	fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser	schwer löslich	sehr schwer löslich in kaltem Wasser; krystallisirt in derben weissen Nadeln	schwer löslich	schwer löslich in heissem Wasser; krystallisirt in weissen Nadeln	schwer löslich; 1 Theil in 870 Theilen Wasser von 20°
Löslichkeit der Natronsalze in Wasser	löslich in 4,2 Thln. Wasser; krystallisirt schwer	leicht löslich	löslich in 46,5 Thln. Wasser; krystallisirt leicht in glänzenden Blättchen	leicht löslich	leicht löslich; gelb durchscheinende Blätter	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich; krystallisirt in grossen Blättern
Fluorescenz der Lösung des Na-Salzes	violett	blau	schwach rothviolett	blau	—	schwach blau	grün	—	schwach grün
Die wässerige Lösung der Sulfosäure färbt sich mit Eisenchlorid	anfänglich dunkelblau, später missfarbig	schmutzig-bordeauxroth	hellgelb	dunkel-schwarzgrün	—	schwarzviolett	—	blaugrün	blau, beim Erwärmen schmutzigroth
Die wässerige Lösung der Sulfosäure färbt sich mit Chlorkalk	hellbraun; Färbung verschwindet bei Chlorkalk-überschuss	dunkelrothbraun; Färbung verschwindet allmählich bei Chlorkalk-überschuss	dunkelbraun	gelb, beim Erwärmen braun	—	roth; Färbung verschwindet bei Ueberschuss von Chlorkalk	—	—	intensiv braun, wird gelber bei Chlorkalk-überschuss
Bei Einwirkung von salpetriger Säure entsteht	rothorangefarbene krystallinische Diazoverbindung	canariengelbe krystallinische Diazoverbindung	gelbe krystallinische Diazoverbindung	schwer lösliche gelbe krystallinische Diazo-verbindung	gelbe, sehr schwer lösliche Diazo-verbindung	gelb gefärbte Lösung	—	hellgelbe Diazo-verbindung	intensiv grüngelb gefärbte Lösung
Combinations-product mit Tetrazo-diphenyl in alkalischer Lösung färbt	blauviolett	blauschwarz	rothviolett	dunkel-violettblau	schwarzblau	blauschwarz	stumpf blau	stumpf blau	grünblau
Constitution der Sulfosäure			voraussichtlich 	—	voraussichtlich 			voraussichtlich 	voraussichtlich 

Eisenchloridlösung, blau, beim Erwärmen schmutzig roth,
Bichromatlösung, gelb, beim Erwärmen violettbraun,
Chlorkalklösung, braun, beim Erwärmen nicht verändert.

Die neue Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtols soll zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Die Verschiedenheit der beschriebenen Amidonaphtolmonosulfosäure von den bis jetzt bekannten Isomeren ergiebt sich aus nebenstehender Uebersicht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtols des Patents Nr. 49448, darin bestehend, dass $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol, bezw. dessen Salze mit concentrirter Schwefelsäure bei Temperaturen unter 100° C. behandelt werden.

Nr. 68721. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 6. September 1891 ab.

Nach dem Verfahren des Patents Nr. 46307 ist zum ersten Male aus einer Sulfosäure des α-Naphtylamins, und zwar aus der Piria'schen Naphthionsäure, durch Erhitzen mit starker Natronlauge, die entsprechende α-Naphtolsulfosäure erhalten worden. Es wird hierbei Ammoniak abgespalten, während die Sulfogruppe intact bleibt. Späterhin wurde für die α-Naphtylamindisulfosäure II des Patents Nr. 41957 ein ähnliches Verhalten nachgewiesen (s. Patent Nr. 57114).

Dass sich jedoch nicht alle Sulfosäuren des α-Naphtylamins so verhalten, wurde im Patent Nr. 49448 für die α-Naphtylaminsulfosäure ($\alpha_1\alpha_3$) und in dem französischen Patent Nr. 210033 vom 6. December 1890 für die α-Naphtylamin-ε-disulfosäure und die α-Naphtylamintrisulfosäure ($\alpha_1\ \beta_2\ \beta_3\ \alpha_4$) (aus der Naphtalintrisulfosäure des Patents Nr. 38281 durch Nitriren und Reduciren zu erhalten) gezeigt; diese Säuren werden durch Verschmelzen mit Alkalien in Amidonaphtolderivate verwandelt.

Selbst wenn man die so aus der $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$-Naphtylamintrisulfosäure zu erhaltende $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure weiter mit Alkalien oder mit concentrirter Natronlauge mit oder ohne Druck — gemäss den Verfahren der Patente Nr. 46307 und 57114 — verschmilzt, spaltet sich kein Ammoniak ab, sondern es entsteht glatt eine Amidodioxynaphtalinsulfosäure.

Es wurde nun die interessante Beobachtung gemacht, dass beim Ersatz der concentrirten Natronlauge durch eine stark verdünnte die Reaction in entgegengesetzter Richtung verläuft, dass nämlich hierbei

aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure nicht eine Amidodioxysäure sondern unter Abspaltung von Ammoniak glatt diejenige Dioxynaphtalindisulfosäure entsteht, die aus der Naphtosultondisulfosäure des Patents Nr. 56058 durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird und die unter den Namen Chromotropsäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure etc. bekannt geworden ist. Die hierbei zur Verwendung gelangende Kali- oder Natronlauge darf nicht wesentlich über 10 Proc. NaOH bezw. KOH enthalten, und die Temperatur wird am besten so regulirt, dass der Druck im Autoclaven 22 bis 27 Atmosphären beträgt, was bei etwa 260 bis 280° der Fall ist.

Beispiel: 15 kg $\alpha_1 \alpha_4$-amidonaphtoldisulfosaures Natron werden in 150 kg einer 5 proc. Natronlauge gelöst und im geschlossenen Kessel acht Stunden lang bei einem Druck von 22,5 Atmosphären auf 265° erhitzt. Nach dem Verjagen des Ammoniaks durch Auskochen säuert man die Schmelze mit Salzsäure an, wobei das saure Natronsalz der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure ausfällt.

Es ist nicht nothwendig, die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure erst zu isoliren, sondern es kann direct die aus der α-Naphtylamintrisulfosäure und concentrirter Alkalilauge erhaltene Schmelze nach dem Verdünnen mit Wasser unter Druck weiter erhitzt werden.

Die obere Concentrationsgrenze der verwendeten Alkalilauge bei der Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure beträgt, wie oben angegeben wurde, ca. 10 Proc.

Die untere Concentrationsgrenze kann klein sein. Es braucht nur so viel Alkali vorhanden zu sein, dass sich ein Salz der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure bildet. Man kann sonach, anstatt die Amidonaphtoldisulfosäure mit verdünnten Alkalilaugen bei erhöhter Temperatur zu behandeln, die Alkalisalze

$$C_{10}H_4\begin{cases} NH_2 \\ OH \\ SO_3H \\ SO_3Me \end{cases} \qquad C_{10}H_4\begin{cases} NH_2 \\ OH \\ SO_3Me \\ SO_2Me \end{cases} \qquad C_{10}H_4\begin{cases} NH_2 \\ OMe \\ SO_3Me \\ SO_3Me \end{cases}$$

oder die entsprechenden Erdalkalisalze oder andere Metallsalze auch mit Wasser allein auf höhere Temperatur erhitzen. Man verfährt dann genau in der im Beispiel angegebenen Art und Weise und erhitzt diese Salze mit der zehnfachen Menge Wasser acht Stunden lang unter Druck auf 260 bis 280°.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (Chromotropsäure):

1. durch Erhitzen von $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure oder der Salze dieser Säure mit einer Alkalilauge, die nicht wesentlich über 10 Proc. Alkali enthält, auf Temperaturen bis 280°, oder
2. durch Erhitzen der Salze der genannten Amidonaphtoldisulfosäure mit Wasser auf Temperaturen bis 280°.

Nr. 69190. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patent Nr. 68 721. Vom 17. September 1891 ab.

Wie in der Patentschrift Nr. 68 721 nachgewiesen ist, entsteht beim Erhitzen der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit verdünnter Alkalilauge unter Druck die entsprechende $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure.

Dieselbe Sulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins wird gebildet, wenn man die Diamidonaphtalindisulfosäure, welche aus Naphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch Nitriren und Reduciren gewonnen werden kann, dem Verfahren des Hauptpatents unterwirft. Man kann auch hier entweder die Diamidonaphtalindisulfosäure als solche bezw. in Form ihrer Salze mit verdünnten Alkalilaugen oder die Salze dieser Säure mit Wasser auf 260 bis 280^0 erhitzen, und man braucht nur in dem im Hauptpatent gegebenen Beispiel an Stelle der Amidonaphtoldisulfosäure eine äquivalente Menge der Diamidonaphtalindisulfosäure zu setzen.

Aus dieser Reaction ergiebt sich somit auch die Constitution sowohl der letztgenannten Säure, welche nunmehr als eine $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure anzusehen ist, als auch der Amidonaphtoldisulfosäure H, die identisch mit der im Hauptpatent angewendeten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure sein muss.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patents Nr. 67 821 zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der dort angewendeten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure bezw. der Salze dieser Säure hier die entsprechende $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure bezw. deren Salze verwendet.

Nr. 69 357. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von zwei isomeren Dioxynaphtoësäuren aus der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216^0.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Vom 19. August 1892 ab.

Die Ueberführung der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216^0 in eine Monosulfosäure ist bereits in dem französischen Patent von Fischesser Nr. 213 024 vom 25. April 1891 beschrieben.

Jenen Angaben ist hinzuzufügen, dass bei der Behandlung der β-Oxynaphtoësäure mit concentrirter Schwefelsäure, sowohl bei 60^0 als auch bei höherer Temperatur, stets zwei isomere β-Oxynaphtoëmono-

sulfosäuren entstehen, welche leicht durch Krystallisation ihrer Kalksalze von einander getrennt werden können.

Das Kalksalz der einen Säure, die der Kürze halber β-Oxynaphtoëmonosulfosäure S genannt wird, scheidet sich bereits aus verhältnissmässig verdünnter Lösung in gut ausgebildeten Krystallen aus, während das Kalksalz der anderen Isomeren, welche mit L bezeichnet wird, leicht löslich ist und in stark concentrirter Auflösung eine syrupartige Consistenz annimmt.

Durch Umsetzen der Kalksalze mit Soda erhält man die entsprechenden Natronsalze.

Durch Zusatz von Salzsäure zu den Lösungen der neutralen Natronsalze scheiden sich die sauren Natronsalze aus. Dasjenige der S-Säure krystallisirt in langen, seidenglänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln, dasjenige der L-Säure in kurzen, dicken, bräunlichen Nadeln.

Dioxynaphtoësäure S.

100 Thle. β-Oxynaphtoëmonosulfosäure S werden in Form des neutralen Natronsalzes bei 180° in 200 Thle. geschmolzenes Aetzkali oder Aetznatron eingetragen und die Schmelze so rasch, als es das Schäumen gestattet, auf 220° erhitzt und ein bis zwei Stunden auf einer Temperatur von 220 bis 240° erhalten.

Eine angesäuerte Probe giebt nun reichliche Mengen einer ätherlöslichen Säure ab.

Man trägt die erkaltete Schmelze in ein Gemisch von 400 Thln. Salzsäure und 400 Thln. Wasser ein, saugt nach dem Erkalten die ausgeschiedene Säure ab und krystallisirt dieselbe aus Alkohol um.

Die neue Dioxynaphtoësäure bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne gelblich gefärbte Nadeln, welche bei circa 265 bis 267° unter Zersetzung schmelzen.

Dioxynaphtoësäure L.

Die Ersetzung der Sulfogruppe durch Hydroxyl erfolgt bei der β-Oxynaphtoëmonosulfosäure L nicht so leicht, wie bei der Säure S.

Man arbeitet zwar gleich, wie im Beispiel I angegeben, indem man 1 Thl. der β-Oxynaphtoëmonosulfosäure L in 2 Thle. geschmolzenes Aetzkali einträgt, die Schmelze aber zuletzt ein bis zwei Stunden lang auf 280 bis 290° erhitzt.

Die rohe Säure kann durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle oder durch Extraction mit Toluol, worin sie schwer löslich ist, gereinigt werden.

Sie bildet, aus alkoholhaltigem Wasser krystallisirt, lange, feine, gelbliche Nadeln, die sich in heissem Wasser nur schwer, jedoch etwas leichter als die der S-Säure, lösen und bei circa 225 bis 227° unter Zersetzung schmelzen.

Die beiden Dioxynaphtoësäuren verhalten sich in ihren Reactionen sehr ähnlich. Sie erzeugen mit Eisenchlorid zuerst Blaufärbung, dann Abscheidung eines schmutzig grünen Niederschlages; mit Chlorkalklösung eine grüne, bald verschwindende Färbung; mit Diazobenzol in sodaalkalischer Lösung eine braunrothe Färbung.

Die L-Säure giebt, zum Unterschied von der S-Säure, mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink verschmolzen beim Ausziehen mit Natronlauge eine grün fluorescirende Lösung.

Während die Dioxynaphtoësäure S mit salpetriger Säure eine charakteristische grüne Färbung erzeugt, bleibt die Säure L unverändert.

Beide Dioxynaphtoësäuren werden bei Behandlung mit Schwefelsäure in Sulfosäure übergeführt. Sie sollen direct und in Form ihrer Sulfosäuren zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von zwei isomeren Dioxynaphtoësäuren, darin bestehend, dass die Monosulfosäuren der β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° mit kaustischen Alkalien im offenen Kessel oder unter Druck verschmolzen werden.

Nr. 69458. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von ϑ-Amidonaphtol aus ϑ-Amidonaphtalinsulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt am Main.

Vom 4. Juni 1891 ab.

Von Amidonaphtolen, welche aus Naphtylaminsulfosäuren durch die Alkalischmelze erhalten werden, sind nur die $\alpha_1\alpha_3$- und $\alpha_1\alpha_4$-Verbindungen bekannt (Patente Nr. 49448 und 55404); die $\alpha_1\alpha_2$-Verbindung konnte auf dem gleichen Wege nicht dargestellt werden; statt ihrer bildet sich die $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure (Patent Nr. 46307).

Ob eine α-Naphtylamin-β-monosulfosäure beim Schmelzen mit Alkali ein Amidonaphtol, eine Naphtolsulfosäure oder auch direct ein Dioxynaphtalin liefern würde, war nicht vorauszusehen.

Es wurde nun gefunden, dass Clève'sche ϑ-Naphtylaminmonosulfosäure (Ber. **19**, 2179, und Ber. **21**, 3277) beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien das $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtol liefert.

Beispiel I.

10 kg ϑ-naphtylaminsulfosaures Natron, 25 kg Wasser und 35 kg Aetznatron werden zehn Stunden im Autoclaven auf 245 bis 250° C. erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, kochend mit 100 kg Salzsäure versetzt, filtrirt und das Amidonaphtol durch Zusatz von Glaubersalz oder Soda als schwer lösliches Sulfat, bezw. freies Amidonaphtol abgeschieden.

Beispiel II.

40 kg Aetznatron, 8 kg Wasser werden in einem offenen Schmelzkessel auf 260° C. erhitzt, 10 kg ϑ-naphtylaminsulfosaures Natron eingetragen und die Schmelze unter gutem Rühren so lange auf 250 bis 260° C. gehalten, bis eine mit überschüssiger Salzsäure aufgekochte und filtrirte Probe nach Zusatz von Soda keine Vermehrung des Niederschlages zeigt.

Das ϑ-Amidonaphtol ist schwer löslich in kaltem, mässig löslich in heissem Wasser. Es krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in farblosen flachen Prismen, die bei 206° C. schmelzen. In Alkohol ist es leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Es sublimirt in Nadeln und destillirt unter theilweiser Zersetzung.

Die wässerigen Lösungen der Salze fluoresciren violett.

Mit Diazoverbindungen vereinigt sich das Amidonaphtol zu Farbstoffen.

Mit Nitrit in saurer Lösung versetzt, bildet sich die Diazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen combinirt Azofarbstoffe liefert. Mit Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur behandelt, bildet sich eine schwer lösliche Monosulfosäure, während beim Erhitzen auf 100° C. oder darüber oder bei Anwendung von concentrirter oder rauchender Schwefelsäure eine leicht lösliche Disulfosäure entsteht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von ϑ-Amidonaphtol durch Verschmelzen der ϑ-Naphtylamin-β-monosulfosäure (Clève, Ber. **19**, 2179, und Ber. **21**, 3276) mit Aetzalkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei Temperaturen über 240° C.

Nr. 69518. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung eines Naphtoltrisulfosäuremonamids aus der im Patente Nr. 38281 beschriebenen Naphtalintrisulfosäure.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 11. Mai 1890 ab.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 56058 lässt sich aus der Naphtalintrisulfosäure des Patents Nr. 38281 — durch successives Nitriren, Reduciren, Diazotiren und Kochen der erhaltenen Diazonaphtalintrisulfosäure mit Wasser — eine bisher unbekannte Naphtosultondisulfosäure darstellen. Behandelt man diesen Körper, bezw. ein Salz desselben mit Ammoniak, so verwandelt es sich in ein Salz eines seither ebenfalls noch nicht bekannten Naphtoltrisulfosäuremonamids. Man verfährt z. B. folgendermaassen:

100 Thle. naphtosultondisulfosaures Natron werden mit 200 bis 300 Thln. wässerigem Ammoniak von 20 Proc. bei gewöhnlicher Temperatur angerührt; nach einer Viertelstunde ist eine klare, hellgelb gefärbte Lösung entstanden und das Ammoniumdinatriumsalz des

Naphtoltrisulfosäuremonamids gebildet. Man kann auch mit alkoholischem oder gasförmigem Ammoniak arbeiten.

Das Salz wird durch Alkohol aus der Lösung als ein citronengelbes Pulver gefällt und kann durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol in analysenreiner Form erhalten werden.

Säuert man die concentrirte wässerige Lösung mit Salzsäure an und lässt stehen, so krystallisirt nach kurzer Zeit das Dinatriumsalz des Amids von der Formel

$$C_{10}H_4\begin{matrix}OH\\SO_2NH_2\\(SO_3Na)_2\end{matrix}$$

in weissen, käsigen, moosförmig angeordneten Gebilden aus. Das Dinatriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, ohne demselben eine Färbung zu ertheilen. Eine kalte wässerige Lösung desselben wird durch Eisenchloridlösung nicht gefärbt.

Kocht man dagegen die Lösung, so entweicht Ammoniak, es tritt Gelbfärbung derselben ein, und Eisenchlorid erzeugt nunmehr eine blaue Färbung (Reaction der entsprechenden Naphtoltrisulfosäure), ein Beweis, dass durch das Kochen mit Wasser unter Abgabe von Ammoniak Naphtoltrisulfosäure zurückgebildet wurde. Mit Alkali geht die Rückbildung rasch und vollständig vor sich.

In kalt gehaltener alkalischer Lösung oder besser in ammoniakalischer oder schwach essigsaurer Lösung vereinigt sich das Naphtoltrisulfosäuremonamid mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen, welche sich durch eine besonders blaustichige Nüance auszeichnen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Naphtoltrisulfosäuremonamids, bezw. von Salzen desselben nach dem Verfahren des Patents Nr. 57856 durch Einwirkung von Ammoniak in wässeriger alkoholischer Lösung oder in Gasform auf die Naphtosultondisulfosäure, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des Patents Nr. 38281 durch successives Nitriren, Reduciren, Diazotiren und Zersetzen der Diazoverbindung mit angesäuertem Wasser erhalten wird.

Nr. 69555. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtylamindisulfosäure aus Acet-α-naphtalid oder $\alpha_1\alpha_3$-Acetnaphtalidsulfosäure.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.

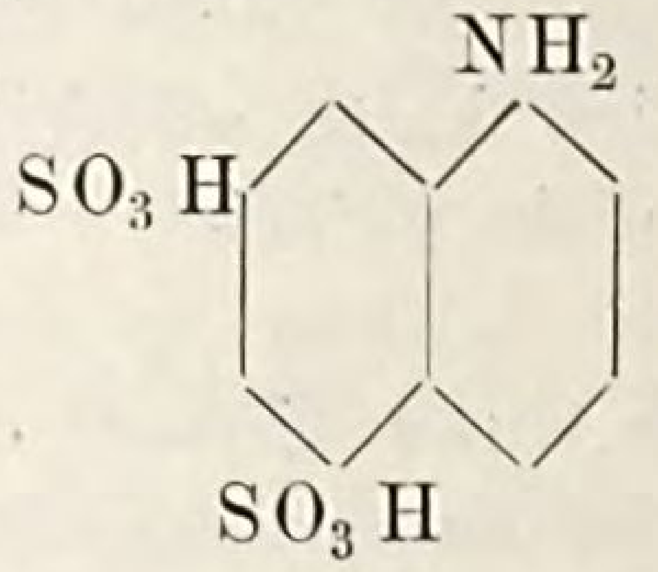
Vom 9. Juli 1892 ab.

Es ist bisher nicht gelungen, die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminmonosulfosäure (Laurent's Sulfonaphtalidamsäure) durch weitere Sulfonirung in eine entsprechende Naphtylamindisulfosäure überzuführen, indem sie unter den Bedingungen, bei welchen isomere Naphtylaminsulfosäuren, wie

Naphthionsäure und $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure, in höhere Sulfonirungsproducte verwandelt werden, fast unangegriffen bleibt (vergl. die bezüglichen Angaben der Patentschrift Nr. 41957).

Es wurde nun gefunden, dass die Darstellung dieser Disulfosäure leicht gelingt, wenn man die $\alpha_1 \alpha_3$-Monosulfosäure in Form ihrer Acetylverbindung der Einwirkung rauchender Schwefelsäure unterwirft. Es entsteht hierbei zunächst eine Acetylnaphtylamindisulfosäure, welche ihre Acetylgruppe mit grosser Leichtigkeit, z. B. beim Kochen mit verdünnten Säuren, abspaltet.

Die so erhaltene Naphtylamindisulfosäure ist mit der Naphtylamindisulfosäure des Patents Nr. 56563 nicht identisch und als neu anzusprechen. Voraussichtlich kommt ihr die Constitution



zu.

Zu ihrer Darstellung verfährt man beispielsweise folgendermaassen:

1. a) Darstellung der $\alpha_1 \alpha_3$-Acetylnaphtylaminsulfosäure.

5 kg $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylaminmonosulfosäure werden mit 30 kg Eisessig, 3 kg entwässertem Natriumacetat und 5 kg Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler acht Stunden bezw. so lange zum Sieden erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich nicht mehr als diazotirbar erweist. Man destillirt alsdann im Oelbad Essigsäure und überschüssiges Anhydrid möglichst vollständig ab und führt den Rückstand durch weiteres Trocknen in staubtrockene Form über.

Zur Darstellung der reinen Acetylverbindung wird das Reactionsproduct in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Glaubersalz gefällt. Man erhält sie alsdann als ein weisses krystallinisches Pulver, welches bereits in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist und beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren mit Leichtigkeit die entsprechende $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylaminmonosulfosäure wieder regenerirt.

Dasselbe entspricht nach dem Trocknen, wobei 4 Mol. Wasser entweichen, der Formel:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH(C_2H_3O) \\ SO_3H \end{matrix}$$

Die gleiche Acetylmonosulfosäure kann auch nach dem erloschenen Patent Nr. 42874 durch Sulfoniren von Acet-α-Naphtalid dargestellt werden. Verfährt man hierbei in der Art, dass man 1 Thl. gepulvertes Acetnaphtalid, mit dem gleichen Gewicht Glaubersalz gemischt, in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt bei 0 bis 5° einträgt, etwa fünf Stunden in der Kälte stehen lässt und dann auf

12 Thle. Eis giesst, so scheidet sich auch hier die Acetverbindung als weisses Krystallmehl aus. Dieselbe wird indessen so in minder reiner Form erhalten.

b) Darstellung der $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylamindisulfosäure.

Die nach 1. a) aus 5 kg Naphtylaminmonosulfosäure dargestellte Acetylmonosulfosäure oder statt ihrer das staubtrockene rohe Acetylirungsproduct, ohne Rücksicht auf noch beigemengtes Natriumacetat, wird in 40 kg rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt unter Umrühren bei einer Temperatur von 0 bis + 5° C. eingetragen und die Mischung dann bei 20 bis 30° 12 bis 15 Stunden bezw. so lange stehen gelassen, bis eine herausgenommene Probe, nach dem Verdünnen mit Wasser und Aufkochen, beim Abkühlen keine Abscheidung von, in kaltem Wasser schwer löslicher, Naphtylaminmonosulfosäure mehr giebt. Man giesst alsdann auf 80 kg Eis, erhitzt die Mischung etwa eine Viertelstunde zum lebhaften Kochen und lässt erkalten. Die erhaltene krystallinische Abscheidung wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, erforderlichenfalls aus Kochsalzlösung umkrystallisirt und alsdann in farblosen Nadeln krystallisirt erhalten. Dieselben stellen ein saures Natronsalz der neuen Naphtylamindisulfosäure dar, vermuthlich von der Formel:

$$C_{10}H_5\begin{matrix}NH_2\\(SO_3H)_2\end{matrix} + C_{10}H_5\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\\SO_3Na\end{matrix} + 5\,H_2O.$$

Dasselbe ist in Wasser schon in der Kälte äusserst leicht löslich und wird aus der concentrirten Lösung sowohl durch Kochsalz als durch Kaliumchlorid oder auch durch Mineralsäuren in Form von Nadeln abgeschieden. Durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge erhält man das in Wasser äusserst leicht lösliche neutrale Natronsalz. Versetzt man eine nicht zu verdünnte wässerige Lösung des sauren Natronsalzes mit etwas mehr als der berechneten Menge Baryumchlorid und concentrirter Salzsäure, so scheidet sich theilweise schon in der Wärme, vollständig beim Erkalten das saure Baryumsalz ab und aus diesem wird mittelst der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Naphtylamindisulfosäure erhalten, welche in Wasser äusserst leicht löslich ist. Durch salpetrige Säure wird das saure Natronsalz in eine Diazoverbindung übergeführt, welche sich aus der concentrirten Lösung eventuell unter Zugabe von Kochsalz in dünnen, blassgelben Nädelchen abscheidet und mit Phenolen und Aminen etc. Azofarbstoffe liefert, andererseits ist die neue Naphtylamindisulfosäure auch der Combination mit Diazoverbindungen fähig (Unterschied von der Disulfosäure des Patents Nr. 56563). Beim Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von salpetriger Säure entsteht kein durch Kalilauge fällbares Gelb.

Die gleiche Naphtylamindisulfosäure wird in minder reiner Form erhalten, wenn man statt von $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure direct von Acet-α-naphtalid ausgeht. Während durch rauchende Schwefelsäure in der oben besprochenen Weise eine Monosulfosäure entsteht, erhält man bei gesteigerter Einwirkung der Schwefelsäure leicht die Disulfosäure, zunächst in Form der Acetylverbindung.

Man verfährt in diesem Falle beispielsweise wie folgt:

2. 1 Thl. Acet-α-naphtalid wird in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure von 35 Proc. Anhydridgehalt bei 0 bis 5° C. eingetragen und die Mischung 20 bis 24 Stunden bei etwa 25 bis 30° C. stehen gelassen. Man giesst auf 10 Thle. Eis, kocht auf und sättigt heiss mit Kochsalz; der beim Erkalten entstehende Krystallbrei wird abgepresst.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtylamindisulfosäure, darin bestehend, dass man entweder:

a) die Acetylverbindung der $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminmonosulfosäure, oder

b) Acet-α-naphtalid

mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur behandelt, bis eine herausgenommene Probe, nach dem Verdünnen mit Wasser und Aufkochen, beim Abkühlen keine Abscheidung von Naphtylaminmonosulfosäure mehr erkennen lässt, und die Acetylgruppe alsdann durch Verseifen abspaltet.

Nr. 69722. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_3\beta_2$-disulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

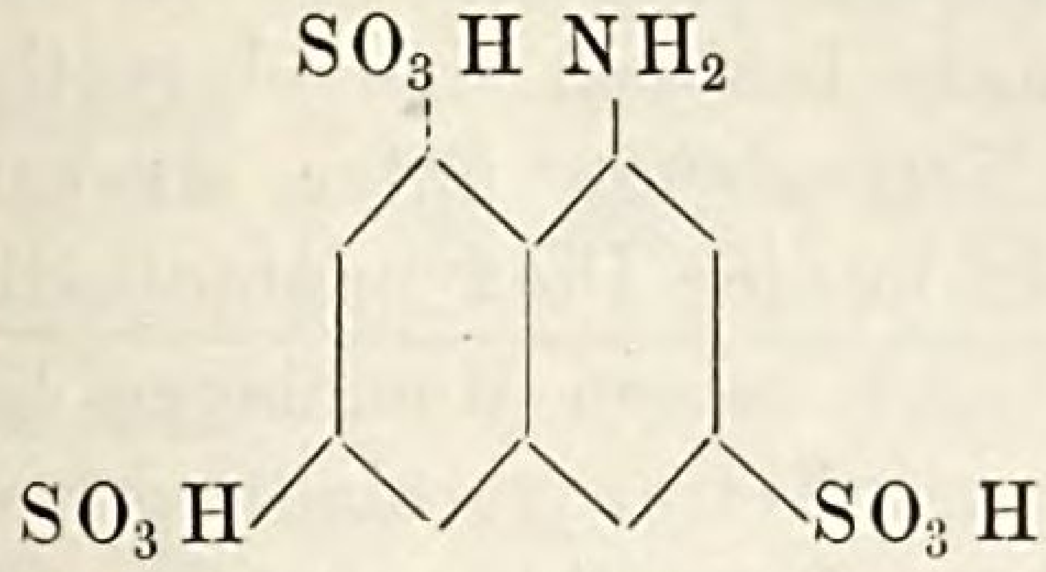
Vom 3. August 1890 ab.

Während die β-Naphtylaminsulfosäuren beim Verschmelzen mit Alkalien sämmtlich in β-Amidonaphtolsulfosäuren übergehen (siehe die Patente Nr. 47816, 53023 und 53076), verhalten sich die Sulfosäuren des α-Naphtylamins, wenn man sie diesem Schmelzprocess unterwirft, von einander verschieden. So gehen die α-Naphtylaminmonosulfosäure (Piria) und die α-Naphtylamindisulfosäure II des Patents Nr. 41957 in der Alkalischmelze unter Ersatz der Amidogruppe durch einen Hydroxylrest in die Oxyderivate über (Patente Nr. 46307 und 57114), indess die Naphtylaminmonosulfosäuren $\alpha_1\alpha_3$- und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtole liefern (Patente Nr. 49448 und 55404).

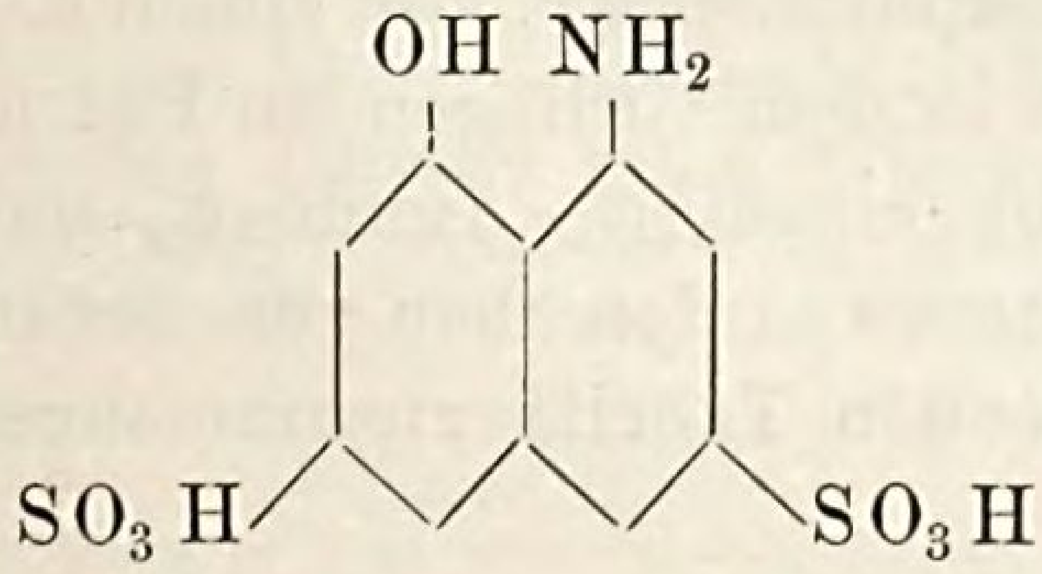
Es lässt sich daher wohl beim Verschmelzen einer β-Amidosäure mit Alkalien das Resultat mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussehen, nicht aber bei den α-Säuren.

Es wurde nun gefunden, dass die α-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch auf einander folgendes Nitriren und Reduciren der Naph-

talintrisulfosäure des Patents Nr. 38281 entsteht und für welche die Constitution



erwiesen ist, bei dem Erhitzen mit Alkalien schon bei Temperaturen unter 200° in eine Amidonaphtoldisulfosäure übergeht, ohne dass die Amidogruppe angegriffen wird. Trotzdem gemäss obiger Formel aus der α-Naphtylamintrisulfosäure drei verschiedene Amidonaphtoldisulfosäuren entstehen konnten, bildet sich doch nur eine einzige, und zwar in vorzüglicher Ausbeute. Bei näherer Untersuchung derselben wurde weiter constatirt, dass dieselbe vom $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol derivirt. Sie geht nämlich beim Erhitzen mit 5 proc. Natronlauge leicht in eine Dioxynaphtalindisulfosäure über, welche mit Diazoverbindungen beizenziehende Farbstoffe giebt und daher die beiden Hydroxylgruppen entweder in Peri- oder in Orthostellung enthalten muss. Da die Orthostellung im vorliegenden Falle nicht in Betracht kommen kann, muss eine $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure vorliegen; die neue Amidonaphtoldisulfosäure besitzt daher folgende Constitution:



Zu ihrer Herstellung verfährt man in folgender Weise:

1 Thl. α-naphtylamintrisulfosaures Natrium wird mit 2 Thln. Aetznatron und etwas Wasser bei 180 bis 190° im offenen Tiegel verschmolzen, bis die Schmelze klar und dünnflüssig geworden ist und eine mit Wasser verdünnte Probe blaurothe Fluorescenz zeigt. Aus der mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure neutralisirten Schmelze scheidet sich das saure Natriumsalz der neuen Amidonaphtoldisulfosäure fast quantitativ in zarten Nädelchen ab.

Beim Arbeiten in geschlossenen Gefässen verwendet man beispielsweise 1 bis 2 Thle. einer 30- bis 40 proc. Natronlauge auf 1 Thl. des α-naphtylamintrisulfosauren Salzes und erhitzt bis gegen 210°. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der oben angegebenen Art und Weise.

Das saure Natriumsalz der neuen Säure ist in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht löslich. Die Lösungen dieses Salzes werden durch ammoniakalische Silberlösung reducirt, durch Eisenchlorid- oder Chlorkalklösung braunroth gefärbt; auf Zusatz von mehr Chlorkalk-

lösung tritt nahezu vollständige Entfärbung ein. Salpetrige Säure führt die neue Amidonaphtoldisulfosäure in ein Diazoderivat über. Ihre alkalischen Lösungen besitzen eine blaurothe Fluorescenz. Beim Erhitzen mit 5 proc. Natronlauge unter starkem Druck spaltet sie Ammoniak ab und geht in eine Dioxynaphtalindisulfosäure über.

Mit Diazobenzol und seinen Homologen liefert die neue Säure sehr blaustichige rothe, mit Tetrazoverbindungen werthvolle blaue Farbstoffe. Die Säure soll zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Als vorliegendes Patent angemeldet wurde, waren die nachstehenden Amidonaphtoldisulfosäuren bekannt:

1. Amidonaphtoldisulfosäure des Patents Nr. 53023, erhalten aus β-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 27378) durch Verschmelzen mit Alkalien;

2. α-Amido-β-naphtoldisulfosäure R des Patents Nr. 49857, dargestellt von Witt aus den Azofarbstoffen der β-Naphtoldisulfosäure R durch Reduction (Ber. 21, 3479), und

3. α-Amido-β-naphtoldisulfosäure G des Patents Nr. 49857, von Witt zuerst aus den Azofarbstoffen der β-Naphtoldisulfosäure G gewonnen (Ber. 21, 3481).

Abgesehen davon, dass diese bekannten Amidonaphtoldisulfosäuren von einem β-Amido-α-naphtol, bezw. von einem α-Amido-β-naphtol deriviren, während sich die in dem vorliegenden Patent beschriebene Amidonaphtoldisulfosäure von einem α_1-Amido-α_4-naphtol ableitet, unterscheidet sich diese letztere von den oben genannten Isomeren noch durch die in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellten Eigenschaften und Reactionen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, bezw. der Salze dieser Säure, darin bestehend, dass man die α-Naphtylamintrisulfosäure ($\alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4$) oder ihre Salze mit Aetzalkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei 210° C. nicht übersteigenden Temperaturen verschmilzt.

Nr. 69740. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer β-Amidooxynaphtoësulfosäure.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Vom 8. September 1892 ab.

Zur Darstellung der β-Amidonaphtoëdisulfosäure, welche das Ausgangsproduct für die neue β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure bildet, geht man am zweckmässigsten von der in der Patentschrift Nr. 67000 beschriebenen Disulfosäure der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° aus.

Amidonaphtoldisulfosäure

	des Patents Nr. 53023	R des Patents Nr. 49857	G des Patents Nr. 49857	Neue Säure
Fluorescenz der sauren Salze	violettblau; auf Zusatz von Alkalien blaugrün	—	—	blauroth; auf Zusatz von Alkalien rothviolett
Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der neutralen Salze	dunkelblaue Färbung	dunkelblaue Färbung	dunkelbraune Färbung	braunrothe Färbung
Chlorkalk erzeugt in den Lösungen der neutralen Salze	dunkelbraune Färbung, verschwindet bei Ueberschuss von Chlorkalk	dunkelblaue Färbung	dunkelbraune Färbung	braunrothe Färbung, verschwindet bei Ueberschuss von Chlorkalk
Beim Kochen mit Wasser	keine Veränderung	es entsteht unter Ammoniakaustritt eine Dioxynaphtalindisulfosäure	es entsteht unter Ammoniakaustritt eine Dioxynaphtalindisulfosäure	keine Veränderung
Salpetrige Säure	erzeugt eine hellgelbe Diazoverbindung	liefert keine Diazoverbindung	liefert keine Diazoverbindung	erzeugt eine gelbe, in langen Nadeln krystallisirende Diazoverbindung
Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid entsteht ein	braunrother stumpfer Farbstoff	—	—	fuchsinrother klarer Farbstoff

Es werden beispielsweise 100 Thle. des sauren Natronsalzes dieser Säure mit 200 Thln. einer concentrirten wässerigen Ammoniakflüssigkeit während zehn Stunden auf 240 bis 280^0 erhitzt. Die Reactionsmasse wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wobei die neue β-Amidonaphtoëdisulfosäure als weisse Krystallmasse ausfällt und durch Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser direct rein erhalten wird.

Sie bildet weisse, in heissem Wasser leicht lösliche feine Nädelchen. Mit Alkalien geht sie in leicht lösliche, in wässeriger Auflösung stark gelbgrün fluorescirende Alkalisalze über.

Von der β-Oxynaphtoëdisulfosäure unterscheidet sie sich durch den Gehalt einer diazotirbaren Amidogruppe.

Beim Verschmelzen der eben beschriebenen β-Amidonaphtoëdisulfosäure mit Aetzalkalien wird eine Sulfogruppe herausgenommen und durch Hydroxyl ersetzt, unter Bildung einer β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure, die im Gegensatz zum Ausgangsmaterial sich mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu sehr werthvollen Farbstoffen combiniren lässt.

Beispiel: 10 Thle. der β-Amidonaphtoëdisulfosäure werden mit 20 Thln. Aetznatron oder Aetzkali und 5 Thln. Wasser während ein bis zwei Stunden bei 200 bis 240° verschmolzen, bis das Aufschäumen der Schmelze nachgelassen hat und eine Probe beim Ansäuern reichliche Mengen der neuen Säure abscheidet.

Die Reactionsdauer richtet sich nach der Temperatur und der Menge des angewendeten Alkalis.

Statt im offenen Kessel kann die Schmelze auch im Autoclaven unter Druck ausgeführt werden. Die Aufarbeitung der Schmelze ist in allen Fällen dieselbe. Man trägt die erkaltete und in Stücke zerschlagene Schmelze in verdünnte warme Salzsäure oder Schwefelsäure ein, wobei die neue β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure als grauweisse krystallinische Masse abgeschieden und durch Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser in reinem Zustande gewonnen wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{10}H_4\begin{cases}OH\\NH_2\\CO_2H\\SO_3H.\end{cases}$$

Sie bildet weisse, in Wasser äusserst schwer lösliche, dicke, zu Rosetten vereinigte Prismen. Ihre Alkalisalze sind dagegen sehr löslich in Wasser und zeigen dunkelgrüne Fluorescenz. Sie enthält eine diazotirbare Amidogruppe und liefert mit salpetriger Säure eine gelblich gefärbte Diazoverbindung.

Die β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure, darin bestehend, dass die β-Amidonaphtoëdisulfosäure, welche man durch Einwirkung von Ammoniak auf die in der Patentschrift Nr. 67 000 beschriebene β-Oxynaphtoëdisulfosäure erhält, mit Aetzalkalien in offenen Gefässen oder unter Druck erhitzt wird.

Nr. 69963. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 13. September 1891 ab.

Die $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure verhält sich salpetriger Säure gegenüber wie ein o-Diamin. Sie wird in einen Körper über-

geführt, der dem Amidoazophenylen (Azimidobenzol) Ladenburg's (Ber. 9, 222) in seinen Eigenschaften gleicht. Die Azimidonaphtalindisulfosäure ist sehr beständig. Es gelingt jedoch, sie durch starkes Erhitzen mit Mineralsäuren in Amidonaphtoldisulfosäure überzuführen.

Beispiel: 35 kg $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden in 200 Liter Wasser mit 8 kg Natronhydrat gelöst. Zu dieser Lösung giebt man 7 kg Natriumnitrit, und lässt die Mischung in 60 kg Schwefelsäure einlaufen, welche mit 200 Liter Wasser verdünnt wird. Die Azimidonaphtalin-α-disulfosäure scheidet sich zum Theil aus, der gelöste Antheil wird durch Aussalzen gewonnen. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln von schwach rother Farbe. Der Körper wird getrocknet und in ein Gemisch von 80 kg Schwefelsäure und 20 kg Wasser bei 100^0 langsam eingetragen, wobei sich die Säure nach und nach unter Stickstoffentwickelung auflöst. Nach dem Eintragen wird drei Stunden auf 170^0 erhitzt.

Lässt man dann das Reactionsgemenge in eine wässerige Lösung von Chlorkalium einfliessen, so scheidet sich die gebildete $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H in Form ihres krystallisirten Kalisalzes aus.

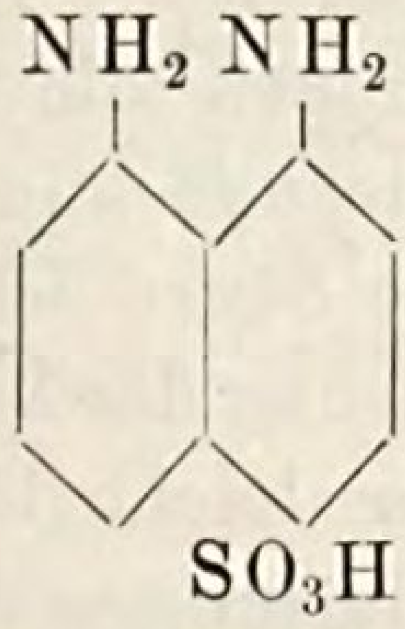
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) aus der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass diese zuerst in Azimidonaphtalindisulfosäure übergeführt und dann mit Mineralsäuren erhitzt wird.

Nr. 70019. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha^1\alpha^4$-Diamidonaphtalin-α_3-sulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 22. November 1892 ab.

In der Patentschrift Nr. 67017 ist beschrieben worden, dass die Naphtalin-β-monosulfosäure unter geeigneten Verhältnissen in eine $\alpha_1\alpha_4$-Diamidoverbindung übergeführt werden kann. Das Verfahren wurde ferner auf die Naphtalin-α-sulfosäure ausgedehnt und dabei eine Säure der Constitution



erhalten, die in allen Eigenschaften der früher beschriebenen isomeren Säure vollkommen analog ist.

Der Bildung der Dinitrosäuren geht naturgemäss die Bildung von Mononitrosäuren voraus. Während nun die Naphtalin-β-sulfosäure

vorwiegend die $\alpha_1 \beta_3$-Mononitroverbindung liefert, welche dann in die $\alpha_1 \alpha_4 \beta_3$-Dinitrosäure übergeht, bildet sich bei der Mononitrirung der Naphtalin-α-sulfosäure bekanntlich vorwiegend α_1-Nitro-α_4-sulfosäure und nur zum Theil die α_1-Nitro-α_3-sulfosäure. Diese ist aber allein zur Bildung von $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitro-α_3-sulfosäure befähigt. Es ist daher vortheilhafter, hier ein etwas abweichendes Verfahren einzuschlagen und die Mononitroverbindung der Naphtalin-α-sulfosäure zuerst nach dem Laurent'schen Verfahren darzustellen (Sulfiren von Nitronaphtalin), das bekanntlich fast nur $\alpha_1 \alpha_3$-Säure ergiebt.

Beispiel: 173 kg α-Nitronaphtalin werden in bekannter Weise in die Monosulfosäure übergeführt. Nach beendeter Sulfirung wird auf etwa 10° C. abgekühlt und langsam 150 kg Salpeterschwefelsäure, enthaltend 63 kg HNO_3, eingetragen. Hierbei wird die Temperatur von 15 bis 20° C. eingehalten. Man lässt 24 Stunden stehen und lässt dann das Nitrirgemisch in 3000 Liter Salzwasser einlaufen. Nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil der $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin-α_3-sulfosäure aus.

Man filtrirt ab und wäscht mit Salzwasser aus, bis alle Mineralsäure entfernt ist. Die Dinitrosäure ist in reinem Wasser selbst in der Kälte leicht, in Salzwasser dagegen ziemlich schwer löslich. Zum Zwecke der Reduction wird die gewonnene Dinitrosäure am besten in 2000 Liter Wasser gelöst und diese Lösung mit Eisenspänen und etwas Essigsäure erwärmt. Nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaction wird das gelöste Eisen mit Soda ausgefällt und abfiltrirt. Zum Filtrat setzt man 400 kg Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfat der Diamidosäure in farblosen glänzenden Nadeln vollständig aus.

Die so gewonnene Säure ist ein Derivat des $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamins. Sie zeigt entsprechend den bekannten analogen Körpern noch basische Eigenschaften und verbindet sich mit Mineralsäuren zu charakteristischen Salzen, von denen ausser dem schon erwähnten Sulfat namentlich das Chlorhydrat durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Die Säure verbindet sich sowohl mit einem, als auch mit zwei Aequivalenten von Diazokörpern mit grosser Leichtigkeit. Trotz der hierdurch bewiesenen Gegenwart zweier Amidogruppen verbindet sich die Säure nur mit einem Molecül salpetriger Säure zu einem nicht reactionsfähigen Körper (Azimidonaphtalinsulfosäure). Aus diesem Verhalten ergiebt sich für die beiden Amidogruppen die Stellung $\alpha_1 \alpha_4$; da ferner die Säure aus der $\alpha_1 \alpha_3$-Nitromonosulfosäure entstanden ist, so ist ihre Constitution $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_3$. Die freie Säure ist nahezu unlöslich in Wasser, man erhält sie, wenn man die Lösung des Natronsalzes vorsichtig ansäuert. Die Salze sind durchweg sehr leicht löslich. Das Natronsalz kann durch Kochsalz aus seinen Lösungen abgeschieden werden. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren oder mit kaustischen Alkalien erhält man aus der Diamidosäure eine $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Diamidonaphtalin-α_3-sulfosäure, darin bestehend, dass die $\alpha_1 \alpha_3$-Nitronaphtalin-

sulfosäure mit Salpetersäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure in $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalinsulfosäure übergeführt, diese in Form ihres Natron- oder Kalisalzes abgeschieden und mit Reductionsmitteln in $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_3$-Diamidonaphtalinsulfosäure übergeführt wird.

Nr. 70285. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von β_3-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 1. September 1891 ab.

Wird die Dioxynaphtalinsulfosäure des Patents Nr. 57114, welche ein Hydroxyl in der β-Stellung besitzt, mit wässerigem Ammoniak unter Druck erhitzt, so erhält man eine neue Amidonaphtolsulfosäure von der Constitution: $OH : SO_3H : NH_2 = \alpha_1 \alpha_2 \beta_3$.

Die freie Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter löslich; die Salze der neuen Säure sind leicht löslich; die Fluorescenz ihrer wässerigen Lösungen ist schwach blauviolett. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird die freie Säure durch Kochsalz abgeschieden. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure erst braun, nach kurzer Zeit entsteht ein dunkler Niederschlag. Die Diazoverbindung ist dunkelgelb und in Wasser etwas löslich. Der Farbstoff der Diazoverbindung mit R-Salz ist gelbroth und ziemlich schwer löslich.

Tetrazodiphenyl erzeugt mit der β_3-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure zweierlei Farbstoffe, je nachdem die Combination in essigsaurer oder alkalischer Lösung vor sich geht.

Beispiel zur Darstellung der β_3-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure.

30 kg Dioxynaphtalinsulfosäure des Patents Nr. 57114 (bezw. deren Natron- oder Ammoniaksalz) werden im eisernen Druckkessel mit 35 kg einer 28procentigen Ammoniaklösung während 13 bis 14 Stunden auf 140 bis 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kessel entleert, das überschüssige Ammoniak verdampft und die freie Amidonaphtolsulfosäure gefällt. Um die Abscheidung zu vervollständigen, setzt man der Lösung Kochsalz bis zur Sättigung zu.

Man kann auch das Reactionsgemenge nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks direct ohne weitere Reinigung verwenden.

Die β_3-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β_3-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure, darin bestehend, dass man nach dem Verfahren des Patents Nr. 62964 die Dioxynaphtalinsulfosäure des Patents Nr. 57114 mit Ammoniak unter Druck auf 140 bis 180° C. erhitzt.

Nr. 70296. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Naphtalinpolysulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 14. Juni 1892 ab.

Naphtalinpolysulfosäuren sind bislang erhalten worden:

1. Durch Behandeln von Naphtalin oder Naphtalinsulfosäuren mit sulfirenden Mitteln, oder

2. durch Eliminiren der Amidogruppe aus α- oder β-Naphtylaminpolysulfosäuren.

Bei dem zweiten Verfahren können nur solche Naphtylaminpolysulfosäuren in Betracht kommen, welche durch Sulfiren von α- oder β-Naphtylamin gewonnen werden, denn die durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren von Naphtalinsulfosäuren dargestellten Amidoderivate liefern beim Ersatze der Amidogruppe durch Wasserstoff die angewendeten Naphtalinsulfosäuren wieder zurück.

Beim Sulfiren von Naphtalin- und Naphtylaminsulfosäuren tritt aber, wie Armstrong nachwies (Proc. chem. soc. 1890, S. 133), die neu eintretende Sulfogruppe niemals in Ortho-, Para- oder Peri-Stellung zu einer bereits vorhandenen Sulfogruppe ein.

Es ist daher unmöglich, Naphtalinsulfosäuren, welche zwei Sulfogruppen in einer der oben genannten Stellungen enthalten, durch Sulfiren von Naphtylamin und Eliminiren der Amidogruppen oder durch Einwirkung sulfirender Agentien auf Naphtalin darzustellen.

Die Zahl der bislang bekannten Naphtalinpolysulfosäuren ist aus diesem Grunde im Verhältniss zur Zahl der theoretisch möglichen nur gering.

Das folgende allgemein anwendbare Verfahren gestattet nun, den grössten Theil der noch unbekannten Polysulfosäuren des Naphtalins darzustellen. Man geht dabei von Schwefelverbindungen (Sulfhydrylderivaten, Sulfiden, Disulfiden etc.) der Naphtalinsulfosäuren aus und behandelt dieselben mit Oxydationsmitteln. Dabei wird die schwefelhaltige Gruppe zur Sulfogruppe oxydirt und es resultirt eine Polysulfosäure. Die Ausgangsproducte, jene Schwefelverbindungen der Naphtalinsulfosäuren, können auf verschiedene Art und Weise erhalten werden. Am besten gelangt man zu ihnen mit Hülfe der von R. Leuckart (s. J. pr. Ch. 44, 179) angegebenen Methode.

Danach lässt man auf die Diazoverbindungen aromatischer Amine xanthogensaure Salze einwirken und zersetzt die zunächst entstandenen Xanthogensäureverbindungen durch Behandeln mit Alkalien.

Aus Diazonaphtalinchlorid lässt sich so z. B. das Naphtylsulfhydrat erhalten. Wegen der leichten Oxydirbarkeit des letzteren (schon durch den Luftsauerstoff) entstehen zum mehr oder weniger grossen Theile

nebenher stets die entsprechenden Disulfide, und unterwirft man Diazonaphtalinmonosulfosäuren der Einwirkung von xanthogensauren Alkalien, so resultiren beim Verseifen der zunächst gebildeten Xanthogensäureproducte fast ausschliesslich Naphtalinsulfosäuredisulfide (bezw. deren Salze) von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6—SO_3H \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ C_{10}H_6—SO_3H. \end{array}$$

Derartige Schwefelverbindungen lassen sich in analoger Weise auch aus thiokohlensauren Salzen und Diazoverbindungen erhalten. So lässt sich z. B. an Stelle von Xanthogenaten das gelbe Reactionsproduct aus Schwefelkohlenstoff und Kaliumhydroxyd verwenden und mit Diazoverbindungen in Reaction bringen (siehe G. Lustig, Gazz. chim. **21**, 213).

Es wurde festgestellt, dass sich sämmtliche α- und β-Naphtylaminmono-, -di- und -trisulfosäuren durch Diazotiren, Behandeln der entstandenen Diazoverbindungen mit thiokohlensauren, xanthogensauren Salzen oder analog wirkenden Verbindungen und nachheriges Zersetzen mit Alkalien in Schwefelverbindungen überführen lassen, die bei der Oxydation Naphtalindi-, -tri- und -tetrasulfosäuren liefern. Als Oxydationsmittel können die verschiedensten Sauerstoff abgebenden Substanzen benutzt werden. Die besten Resultate wurden bislang bei Anwendung von Manganaten erhalten.

Beispiel I.

Darstellung der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtalindisulfosäure.

Als Ausgangsproduct dient diejenige Disulfidverbindung, welche durch Einwirkung von diazotirter Naphthionsäure auf äthylxanthogensaures Kali, darauf folgendes Verseifen der zunächst entstehenden α-Xanthogennaphtalinsulfosäure gewonnen wird und im Journ. f. pr. Ch. **41**, 218 beschrieben ist.

50 kg dieses Naphtalinsulfosäuredisulfids werden unter Zusatz von Soda bis zur stark alkalischen Reaction in etwa 600 Liter Wasser gelöst; zu der kalten Lösung lässt man eine Auflösung von 50 kg Kaliumpermanganat in 1000 Liter Wasser unter Umrühren zufliessen, bis eine Rothfärbung längere Zeit ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde) bestehen bleibt. Dann wird aufgekocht, filtrirt und das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Einengen mit der nöthigen Menge Chlorbaryumlösung (oder Chlorcalciumlösung) versetzt. Man erhält einen sandigen Niederschlag des Barytsalzes (oder Kalksalzes) der neuen Säure. Durch Kochen mit Sodalösung wird das erhaltene Salz in das Natronsalz

übergeführt. Man kann die Abscheidung des Barytsalzes auch ersparen, wenn man die nach der Oxydation und Filtration erhaltene eingeengte Lösung direct aussalzt.

Das Natronsalz der neuen Säure krystallisirt in schönen, ziemlich schwer löslichen Blättchen. Beim Verschmelzen mit Natron erhält man daraus die bekannte $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolmonosulfosäure mit allen ihren Eigenschaften, wodurch auch die Constitution der gewonnenen Naphtalin-$\alpha_1 \alpha_2$-disulfosäure nachgewiesen ist.

Beispiel II.

Darstellung von Naphtalin-$\beta_1 \beta_2 \beta_3$-trisulfosäure.

75 kg der aus diazotirter β-Naphtalindisulfosäure $\beta_1 \beta_2 \beta_3$ (R-Säure) durch Einwirken von xanthogensauren Salzen und nachheriges Verseifen darstellbaren Bisulfidverbindung werden in mit Soda alkalisch gemachter Lösung mit 52 kg Permanganat in 1000 Liter Wasser wie im Beispiel I oxydirt. Man filtrirt und dampft das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein. Beim Erkalten erhält man einen Krystallbrei des in Kochsalzlösung schwer löslichen Alkalisalzes, den man durch Pressen von der kochsalzhaltigen Mutterlauge befreit. Dieses Salz lässt sich durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser leicht reinigen. Beim Verschmelzen mit Natron liefert es die bekannte β-Naphtoldisulfosäure R, und hierdurch ist zugleich die Constitution der neuen Säure als Naphtalin-$\beta_1 \beta_2 \beta_3$-trisulfosäure nachgewiesen.

Beispiel III.

Darstellung von Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \beta_3 \alpha_4$-tetrasulfosäure.

10 kg des aus diazotirter α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure (Patent Nr. 56068) durch Einwirkung auf xanthogensaures Kalium und nachherige Verseifung gewonnenen Naphtalintrisulfosäurebisulfids werden in 100 Liter Wasser unter Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaction gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit einer Lösung von 5,2 kg Permanganat in 100 Liter Wasser in der im Beispiel I angegebenen Art und Weise oxydirt und die filtrirte Lösung des tetrasulfosauren Salzes nach dem Neutralisiren mit Salzsäure eingedampft, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Krystallhaut zeigt. Beim Erkalten krystallisirt dann das Salz der Tetrasulfosäure aus. Durch Abfiltriren, Pressen und Umkrystallisiren aus wenig Wasser kann es rein erhalten werden. Beim Verschmelzen des Salzes mit Natron kann aus ihm mit Leichtigkeit Chromotropsäure ($\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure) erhalten werden.

Nach Maassgabe obiger Beispiele lassen sich alle übrigen Sulfosäuren darstellen. Nachfolgende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht der seither dargestellten Naphtalinsulfosäuren und der Eigenschaften ihrer Salze.

A. Disulfosäuren.

1. Naphtalin-$\alpha_1\beta_1$-disulfosäure aus α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure des Patents Nr. 56563. Barytsalz und Kalksalz: sehr schwer löslich. Natronsalz: sehr leicht löslich.

2. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtalindisulfosäure aus Naphthionsäure. Barytsalz: fast unlöslich in Wasser. Natronsalz: ziemlich schwer lösliche Blättchen, aussalzbar.

3. $\alpha_1\alpha_4$-Naphtalindisulfosäure aus α-Naphtylaminmonosulfosäure S (Patent Nr. 40571). Natronsalz: schwer lösliche und selbst aus verdünnten Lösungen leicht aussalzbare Blättchen. Barytsalz: unlöslich.

B. Trisulfosäuren.

4. Naphtalin-$\alpha_1\beta_1\alpha_3$-trisulfosäure aus der durch Weitersulfiren der α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure erhältlichen α-Naphtylamindisulfosäure (Patent Nr. 56563). Natronsalz: sehr leicht lösliche, schlecht krystallisirende Masse.

5. Naphtalin-$\alpha_1\beta_1\beta_3$-trisulfosäure aus der weiter sulfirten Brönner-schen β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure (Proc. chem. soc. 1890, S. 130). Natronsalz: leicht lösliche krümelige Krystallmasse.

6. Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\alpha_3$-trisulfosäure aus β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure. Natronsalz: leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse.

7. Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure aus β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure G, sowie aus α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure. Natronsalz: leicht lösliche Krusten.

8. Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\alpha_4$-trisulfosäure aus α-Naphtylamin-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45776). Natronsalz: leicht lösliche Krusten oder feinkörnig krystallinische Massen.

9. Naphtalin-$\alpha_1\alpha_2\alpha_4$-trisulfosäure aus α-Naphtylamindisulfosäure S (Patent Nr. 40571). Natronsalz bildet leicht lösliche, grosse, wasserklare, in der Wärme verwitternde Krystalle.

10. Naphtalin-$\alpha_1\alpha_2\beta_3$-trisulfosäure aus α-Naphtylamindisulfosäure II ($\alpha_1\alpha_2\beta_3$) und III ($\alpha_1\alpha_2\beta_4$) des Patents Nr. 41957. Natronsalz konnte nicht gut krystallisirt erhalten werden; die Lösung hinterlässt beim Eindampfen einen Gummi, zieht an feuchter Luft leicht Feuchtigkeit an.

11. Naphtalin-$\beta_1\beta_2\beta_3$-trisulfosäure aus β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure R und β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure F. Natronsalz: ziemlich schwer löslich und aus der Lösung aussalzbar.

C. Tetrasulfosäure.

12. Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4$-tetrasulfosäure aus β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure (Patent Nr. 56058). Natronsalz: leicht lösliche Krystalle. Barytsalz: schöne, glasglänzende, ziemlich schwer lösliche Krystalle.

13. Naphtalin-$\beta_1 \beta_2 \beta_3 \alpha_4$-tetrasulfosäure aus β-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 27378). Natronsalz: leicht lösliche körnige Krystallmasse.

Bei der Darstellung dieser Naphtalinpolysulfosäuren ist es nicht nothwendig, die Schwefelverbindungen erst zu isoliren. Man kann vielmehr in den meisten Fällen vortheilhaft direct die durch Verseifen der Xanthogenverbindungen bezw. der analogen Derivate erhaltene Flüssigkeit, aus der man die flüchtigen Schwefelverbindungen nach dem Ansäuern durch Aufkochen entfernt hat, verwenden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Naphtalindisulfosäuren, Naphtalintrisulfosäuren und Naphtalintetrasulfosäuren, darin bestehend, dass man die Schwefelverbindungen (Sulfhydryle, Sulfide oder Disulfide) der Naphtalin-mono-, -di- bezw. -trisulfosäuren mit oxydirenden Mitteln behandelt.

Nr. 70349. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Phenylnaphtylaminsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 2. April 1892 ab.

Phenylnaphtylaminsulfosäuren sind bislang erhalten worden:

1. durch Sulfiren von Phenyl-α- oder -β-naphtylamin;
2. durch Erhitzen von α- oder β-Naphtolsulfosäuren mit Anilin und Anilinchlorhydrat (Patent Nr. 38424).

Aus Phenyl-α-naphtylamin erhielt Streiff (Ann. **209**, 156 bis 160) durch Sulfiren eine Tetrasulfosäure, aus Phenyl-β-naphtylamin eine Trisulfosäure. In der Patentschrift Nr. 53649 finden sich zwei Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren beschrieben, die beim Behandeln von Phenyl-β-naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure entstehen und mit den Buchstaben A und B bezeichnet worden sind.

Bei dem zweiten Verfahren zur Herstellung von phenylirten Naphtylaminmonosulfosäuren aus Naphtolsulfosäuren entstehen — wie bereits in der Patentschrift Nr. 38424 angegeben ist — immer grössere oder geringere Mengen Phenylnaphtylamin, indem die Sulfogruppen abgespalten werden. Namentlich beim Erhitzen von α-Naphtolsulfosäuren mit Aminen ist die Ausbeute an substituirten Amidosulfosäuren nur sehr gering.

Es wurde nun gefunden, dass beim Erhitzen von α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren mit primären aromatischen Aminen bei Gegenwart des salzsauren Salzes des betreffenden Amins substituirte Naphtylaminsulfosäuren erhalten werden können, ohne dass die Sulfogruppe abgespalten wird.

Alle Naphtylaminmono- und -disulfosäuren lassen sich auf diese Weise in phenylirte und tolylirte Naphtylaminsulfosäuren überführen,

welche zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen. Als die werthvollste dieser Sulfosäuren ist die bisher unbekannte phenylirte $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminmonosulfosäure erkannt worden.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Säuren besteht ganz allgemein darin, dass man die Naphtylaminsulfosäuren mit Anilin und salzsaurem Anilin auf Temperaturen von 100 bis 180^0 erhitzt. Bei Verwendung der α-Naphtylaminsulfosäuren $\alpha_1\beta_2$, $\alpha_1\alpha_2$, $\alpha_1\alpha_3$ und der β-Naphtylamindisulfosäuren lässt man zweckmässig die Reactionstemperatur nicht über 140^0 steigen. Bei Darstellung der übrigen substituirten α-Naphtylaminsulfosäuren und der Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren kann die Temperatur, unbeschadet der Ausbeute, eine höhere sein. Dabei hat sich gezeigt, dass ein Zusatz von Benzoësäure häufig die Ausbeuten noch erhöht.

Beispiel: 1 Thl. α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure wird mit 3,5 Thln. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin etwa zehn Stunden lang auf 160 bis 170^0 erhitzt. Das Reactionsproduct behandelt man nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, kocht die abgeschiedene Säure mit verdünnter Sodalösung, bis der Geruch nach Anilin verschwunden ist, und filtrirt die Lösung ab. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure die freie Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure aus. Durch Ueberführen in das Kalksalz, Umkrystallisiren desselben und Zersetzen mit einer Säure erhält man sie in reinem Zustande. Sie krystallisirt in farblosen Blättchen und ist in Wasser schwer löslich. In Natriumacetatlösung löst sie sich dagegen leicht auf. Man kann sie aus der Schmelze auch in der Weise isoliren, dass man mit verdünnter Natronlauge versetzt und das Anilin mit Wasserdämpfen übertreibt. Es bleibt dann eine Lösung des Natronsalzes zurück, aus welcher durch Ansäuern die freie Phenylnaphtylaminsulfosäure abgeschieden und in der oben beschriebenen Weise weiter gereinigt werden kann.

In gleicher Weise wurden durch Erhitzen von:

α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure,
α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure,
α_1-Naphtylamin-β_2-monosulfosäure (γ-Säure von Clève),
α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure (β-Säure von Clève),
α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure (δ-Säure von Clève),
β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure (γ),
β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure,
β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure,
β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure,
β-Naphtylamindisulfosäure G,
β-Naphtylamindisulfosäure R

mit 2 bis 4 Thln. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin die entsprechenden Phenylnaphtylaminsulfosäuren erhalten. Die Eigenschaften derselben sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

		In Wasser	Natronsalz ist in Wasser	Natronsalz krystallisirt in	Die Lösung des Farbstoffes aus diazotirter Benzidinsulfondisulfosäure ist	
					sauer	alkalisch
Phenyl-naphtyl-aminmono-sulfosäure	$\alpha_1\beta_2$	etwas löslich	ziemlich leicht löslich	Nadeln	roth	roth
	$\alpha_1\alpha_3$	sehr schwer löslich	schwer löslich	Blättchen	roth	roth
	$\alpha_1\beta_3$	sehr schwer löslich	schwer löslich	Blättchen	blau	roth-violett
	$\alpha_1\beta_4$	schwer löslich	ziemlich leicht löslich	Nadeln	blau	violett
Phenyl-naphtyl-aminmono-sulfosäure	$\alpha_1\alpha_4$	etwas löslich	sehr leicht löslich	Nadeln, scheidet sich ölig ab	blau	blau
	$\beta_1\alpha_3$	fast unlöslich	schwer löslich	Nadeln	blau	blau
	$\beta_1\beta_3$	fast unlöslich	schwer löslich	Blättchen	blau	blau
	$\beta_1\beta_4$	schwer löslich	schwer löslich	Blättchen	blau	blau
	$\beta_1\alpha_4$	wenig löslich	etwas löslich	Blättchen	roth-violett	blau-stichig roth
Phenyl-naphtyl-amindi-sulfosäure	G	leicht löslich; in verdünnter Säure schwer löslich	sehr leicht löslich	(krystallisirtes Pulver)	roth	roth
	R	löslich; in verdünnter Säure schwer löslich	leicht löslich	feinen verfilzten Nadeln	—	—

Das krystallwasserhaltige Natronsalz der α_1-Phenylnaphtylamin-α_4-sulfosäure zeigt die charakteristische Eigenschaft, schon bei Handwärme in seinem Krystallwasser zu schmelzen.

Die aus der β-Naphtylamin-α-monosulfosäure erhaltene phenylirte Amidosulfosäure stimmt in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften so sehr mit der Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure B des

Patents Nr. 53649 überein, dass an der Identität beider kaum zu zweifeln ist. Eine ähnliche Uebereinstimmung besteht zwischen der Phenyl-β-naphtylamin-γ-sulfosäure und der A-Säure des Patents Nr. 53649. Die A-Säure ist sonach als das $\beta_1 \alpha_3$-Derivat, die B-Säure als das $\beta_1 \alpha_4$-Derivat anzusehen, so dass damit die Constitution dieser beiden, auf die Stellung der Sulfogruppen bislang noch nicht untersuchten Säuren A und B vollkommen klargestellt ist. Ebenso sind die nach dem Verfahren des Patents Nr. 38424 dargestellten Phenylnaphtylaminsulfosäuren mit den aus den entsprechenden oben genannten Amidosäuren erhaltenen Producten identisch.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Phenylnaphtylaminsulfosäuren durch Erhitzen von α-Naphtylaminmonosulfosäuren ($\alpha_1 \beta_2$, $\alpha_1 \alpha_3$, $\alpha_1 \beta_3$, $\alpha_1 \beta_4$, $\alpha_1 \alpha_4$), β-Naphtylaminmonosulfosäuren ($\beta_1 \alpha_3$, $\beta_1 \beta_3$, $\beta_1 \beta_4$, $\beta_1 \alpha_4$) oder von β-Naphtylamindisulfosäure R oder G mit Anilin und halogenwasserstoffsaurem Anilin auf höhere Temperaturen.

Nr. 70780. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patent Nr. 67062. Vom 17. April 1891 ab.

Nach derselben eigenthümlichen Reaction, nach welcher die $\alpha_1 \alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure in $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure übergeht (Patent Nr. 67062), lässt sich die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-monosulfosäure aus $\alpha_1 \alpha_4$-Diamidonaphtalin-β-monosulfosäure erhalten. Letztere wird am besten durch zweifache Nitrirung und Reduction aus Naphtalin-β-sulfosäure dargestellt (Patent Nr. 67017).

Beispiel: 23,7 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Diamidonaphtalin-β-monosulfosäure werden mit 34 kg Schwefelsäure (66°) und 200 Liter Wasser in geschlossenem Gefäss acht Stunden auf 120° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Amidonaphtol-β-monosulfosäure als schwerer, krystallinischer Niederschlag aus.

Die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-sulfosäure ist nahezu unlöslich in kaltem und nur schwer löslich in heissem Wasser. Das Natronsalz ist sehr leicht löslich. Salpetrige Säure liefert die in Wasser unlösliche Diazoverbindung, welche gelb gefärbt ist. In alkalischen Flüssigkeiten löst sich dieselbe mit violetter Farbe. Die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-sulfosäure reagirt sehr leicht mit Diazokörpern. Werthvoll sind namentlich die aus Tetrazodiphenyl und seinen Analogen erhaltenen Farben, welche im Ton in der Mitte stehen zwischen den entsprechenden Derivaten der γ-Amidonaphtolsulfosäure und der Amidonaphtoldisulfosäure H.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure nach Anspruch 1. des Haupt-

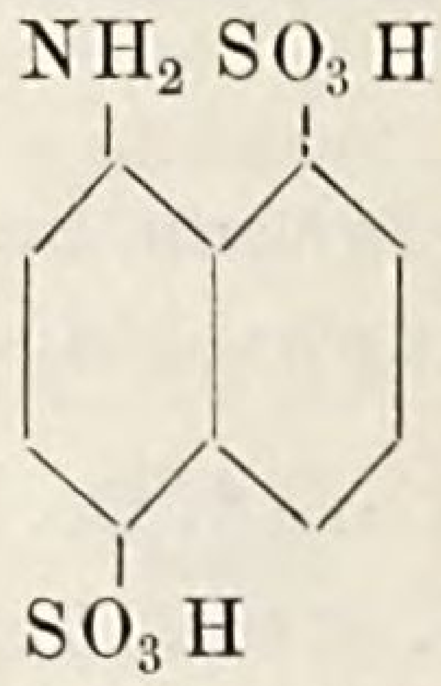
patents, darin bestehend, dass die Diamidonaphtalin-β-monosulfosäure des Patents Nr. 67017 mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt wird.

Nr. 70857. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin- und α_1-Naphtol-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure und der entsprechenden Perisultonsulfosäure.

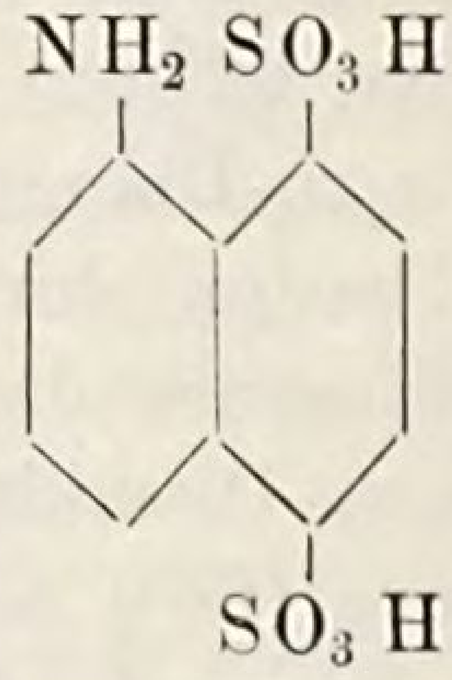
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 26. Juni 1892 ab.

Bekanntlich leitet sich die in der Patentschrift Nr. 40571 beschriebene α-Naphtylamindisulfosäure S von der Naphtalindisulfosäure $\alpha_1\alpha_3$ ab, aus welcher sie auch neben der β-Naphtylamindisulfosäure C (Patent Nr. 65997) durch Nitriren und Reduciren erhalten werden kann. Sie besitzt daher die Constitution:



Die isomere α-Naphtylamindisulfosäure, welche die Substituenten ebenfalls nur in α-Stellungen enthält:



ist bislang nicht bekannt geworden.

Diese Säure entsteht beim Nitriren und darauf folgendem Reduciren der in der Patentschrift Nr. 70296 beschriebenen $\alpha_1\alpha_2$-Naphtalindisulfosäure.

Während aber beim Nitriren von Naphtalindisulfosäuren, welche eine oder beide Sulfogruppen in α-Stellungen enthalten, bisher immer das Auftreten von mehreren Nitrosäuren beobachtet wurde, liefert die $\alpha_1\alpha_2$-Naphtalindisulfosäure nur ein einziges Nitroderivat, für welches die Constitution $NO_2 : SO_2H : SO_3H = \alpha_4\alpha_1\alpha_2$ in nachfolgender Weise erwiesen worden ist.

Behandelt man die aus dieser Nitronaphtalin-$\alpha_1\alpha_2$-disulfosäure durch Reduction erhaltene Amidosäure mit salpetriger Säure und zersetzt die so entstehende Diazoverbindung durch Erwärmen mit angesäuertem Wasser, so gelangt man zu einer Sultonsulfosäure. Die Nitro-

gruppe musste sonach entweder in Ortho- oder Peri-Stellung zu einer der Sulfogruppen eingetreten sein. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Sultonsulfosäure mit Natron verschmolzen. Beim Lösen der erhaltenen Schmelze in verdünnter Salzsäure schied sich das Natronsalz einer Sulfosäure ab, das in allen seinen Eigenschaften mit dem $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosauren Natrium identisch war. Es lag sonach eine Perisultonsulfosäure vor und die Nitrogruppe musste in Peri-Stellung zu einer der Sulfogruppen in die $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtalindisulfosäure eingetreten sein.

I. Nitronaphtalindisulfosäure $\alpha_4 \alpha_1 \alpha_2$.

100 kg Barytsalz der $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtalindisulfosäure werden in 600 kg Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und dann mit 60 kg Salpeterschwefelsäure von 25 Proc. HNO_3 Gehalt bei 10 bis 15° nitrirt. Man rührt noch einige Stunden, giesst alsdann die Lösung auf Eis, kalkt, filtrirt, versetzt mit Soda bis zur völligen Abscheidung des Kalks, filtrirt vom Calciumcarbonat ab und dampft das angesäuerte Filtrat ein, bis das Natronsalz der Nitrosäure auskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren erhält man dieses Salz rein in ziemlich leicht löslichen gelben Nadeln.

II. Amidonaphtalindisulfosäure $\alpha_4 \alpha_1 \alpha_2$.

Die nach vorstehendem Beispiel erhaltene angesäuerte Lösung des nitronaphtalin-$\alpha_1 \alpha_2$-disulfosauren Natrons wird in bekannter Weise mit Eisenfeile oder analogen Reductionsmitteln behandelt. Nach beendeter Reduction wird aus der Lösung das Eisen durch Zusatz von Alkalien entfernt, abfiltrirt und im Filtrat die Amidosäure mittelst einer Mineralsäure ausgefällt. Die Säure (bezw. das saure Natronsalz) bildet farblose, ausserordentlich schwer lösliche Nädelchen. Charakteristisch für diese Säure ist, dass sie sich in Alkalien mit intensiv grüngelber Farbe löst.

III. Sultonsulfosäure.

20 kg Amidosäure werden in 300 Liter Wasser unter Zusatz von Alkali gelöst und die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit 4,2 kg Natriumnitrit, in der fünffachen Menge Wasser gelöst, diazotirt. Aus der erhaltenen Lösung kann man die Diazoverbindung durch Zusatz von Kochsalz fast vollständig zur Abscheidung bringen; doch ist dies für die Darstellung der Sultonsulfosäure nicht nothwendig. Man kann vielmehr die schwefelsaure Lösung direct auf 90 bis 95° bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung erhitzen. Beim Erkalten krystallisirt das naphtosultonsulfosaure Natrium in farblosen Nadeln aus. Beim Versetzen der Mutterlauge mit Kochsalz fällt der Rest des Natrium-

salzes aus. Die neue Naphtosultonsulfosäure ist isomer mit den in den Patentschriften Nr. 52724 und 57388 beschriebenen Säuren.

IV. Naphtoldisulfosäure.

Beim Erwärmen des naphtosultonsulfosauren Natriums mit Alkali in wässeriger Lösung entsteht eine intensiv rothgelb gefärbte Lösung von naphtoldisulfosaurem Natrium. Durch Ansäuern dieser Lösung und Zufügen von Kochsalz fällt das saure Natronsalz der neuen Naphtoldisulfosäure krystallinisch aus.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Naphtylamindisulfosäure ($\alpha_4 \alpha_1 \alpha_2$) bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man die $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtalindisulfosäure oder deren Salze nitrirt und die erhaltene Nitroverbindung mit Reductionsmitteln behandelt.
2. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Naphtolsultonsulfosäure, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der nach dem Verfahren des Anspruches 1. erhaltenen Naphtylamindisulfosäure mit Wasser oder verdünnten Säuren erhitzt.
3. Ueberführung der nach dem Verfahren des Anspruches 2. dargestellten Naphtosultonsulfosäure bezw. deren Salze in die entsprechende Naphtoldisulfosäure $OH : SO_3H : SO_3H = \alpha_4 \alpha_1 \alpha_2$ bezw. deren Salze durch Behandlung mit Alkalien.

Nr. 70867. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1 \beta_1$-Naphtohydrochinons.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 12. October 1892 ab.

Während wässerige schweflige Säure nach Liebermann und Jacobson (Ann. **211**, 58) auf β-Naphtochinon unter Bildung von β-Naphtohydrochinon einwirkt, verläuft die Einwirkung der schwefligen Säure in Form ihrer sauren Salze in ganz anderer Richtung.

Trägt man β-Naphtochinon in die etwa zwei- bis dreifache Menge kalte concentrirte Natriumbisulfitlösung ein, so geht das Chinon mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei farbloser Krystalle, die vermuthlich ein Additionsproduct des Chinons mit Natriumbisulfit vorstellen und sehr unbeständig sind. Ueberlässt man nämlich die Reactionsmasse sich selbst, so tritt allmählich wieder Verflüssigung der Krystalle ein, und aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich dann nach einigem Stehen ein anderer Körper in feinen, wenig gelb gefärbten Nadeln aus, der im Gegensatz zu dem ersteren sehr beständig und als das Natronsalz der Sulfosäure des β-Naphtohydrochinons aufzufassen ist.

Arbeitet man mit grösseren Mengen Chinon, so verhindert die beim Eintragen desselben in die Bisulfitlösung auftretende Reactionswärme die Ausscheidung des intermediär gebildeten Additionsproductes, und es krystallisirt nach dem Erkalten der Lösung sofort das Salz der Sulfosäure aus.

Am vortheilhaftesten isolirt man die Säure in Form ihres in kaltem Wasser schwer löslichen Kalisalzes. Zu diesem Zwecke versetzt man die Reactionsflüssigkeit mit einem Ueberschuss von Chlorkalium, worauf sich das Kalisalz sehr bald in schönen grossen Krystallen absetzt.

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man z. B. folgendermaassen:

10 kg β-Naphtochinon werden in Form einer 30 proc. Paste bei gewöhnlicher Temperatur unter gutem Rühren allmählich in 30 kg Natriumbisulfitlösung vom specifischen Gewicht 1,4 eingetragen. Nachdem die vollständige Lösung eingetreten ist, überlässt man die Reactionsmasse einige Stunden sich selbst, filtrirt von geringen Mengen unlöslicher Flocken ab und versetzt mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 7,5 kg Chlorkalium, worauf sehr bald die Ausscheidung des Kalisalzes der Säure beginnt.

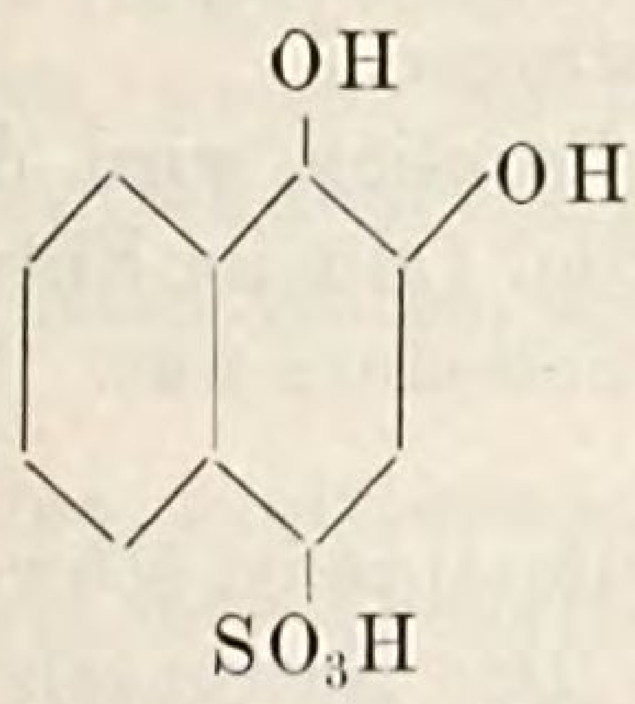
Dasselbe ist, so erhalten, für die meisten Zwecke rein genug. Durch Umkrystallisiren aus Bisulfitlösung erhält man es vollkommen rein.

Das Natronsalz krystallisirt in feinen Nädelchen und ist bereits in kaltem Wasser leicht löslich. Das Kalisalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, und scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten in schönen glänzenden Prismen aus.

Durch Einwirkung geeigneter Oxydationsmittel geht die Sulfosäure glatt in die entsprechende β-Naphtochinonsulfosäure über.

Zusatz von Natronlauge zur wässerigen Lösung bewirkt sofort Braunfärbung. Diese Färbung geht bei einigem Stehen an der Luft in Roth über, und es scheiden sich aus concentrirter Lösung tiefroth gefärbte Krystalle ab, das Natronsalz des gegen 190° schmelzenden β-Oxy-α-naphtochinons (α_1, β_1 α_2).

Hieraus ergiebt sich für die Säure die folgende Constitution:



Dieser Körper ist bereits von O. N. Witt und H. Kaufmann auf anderem Wege aus Naphtolsulfosäure $\alpha_1 \alpha_2$ hergestellt und in Berichte **24**, 3163 kurz erwähnt worden.

Die β-Naphtohydrochinonsulfosäure zeichnet sich durch grosse Reactionsfähigkeit aus und soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

An Stelle des Natriumbisulfits kann man selbstverständlich alle anderen löslichen sauren schwefligsauren Salze verwenden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des β-Naphtohydrochinons, bezw. der Salze dieser Säure, darin bestehend, dass man β-Naphtochinon mit Lösungen von sauren schwefligsauren Salzen behandelt.

Nr. 70890. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 23. Juni 1892 ab.

Wird die (nach dem Verfahren des Patents Nr. 56563 zu erhaltende) α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure in Lösung von starker Schwefelsäure nitrirt, so geht dieselbe in eine Mononitrosäure über. Reductionsmittel verwandeln die letztere in eine Naphtylendiaminmonosulfosäure, welche sich durch die Eigenschaft auszeichnet, mit salpetriger Säure eine reactionsfähige Tetrazoverbindung zu liefern.

Zur Herstellung dieser Säure verfährt man beispielsweise wie folgt:

24,6 kg α_1-naphtylamin-β_1-sulfosaures Natron werden in 120 kg Schwefelsäure gelöst und bei einer Temperatur, die zweckmässig 15° C. nicht übersteigt, 15 kg Salpeterschwefelsäure, enthaltend 6,3 kg HNO_3, hinzugegeben. Das Gemisch wird nach einigen Stunden in ca. 1000 Liter Wasser eingetragen, wobei sich die Nitro-α_1-naphtylamin-β_1-sulfosäure in Form gelber Flocken abscheidet.

Die Nitrosäure ist schwer löslich in Wasser, sie liefert eine gleichfalls schwer lösliche, schwach gelb gefärbte Diazoverbindung. Das Natronsalz krystallisirt in gelben Blättchen. Die Säure hat Farbstoffeigenschaften, und lässt sich auf Wolle mit rothgelber Farbe fixiren.

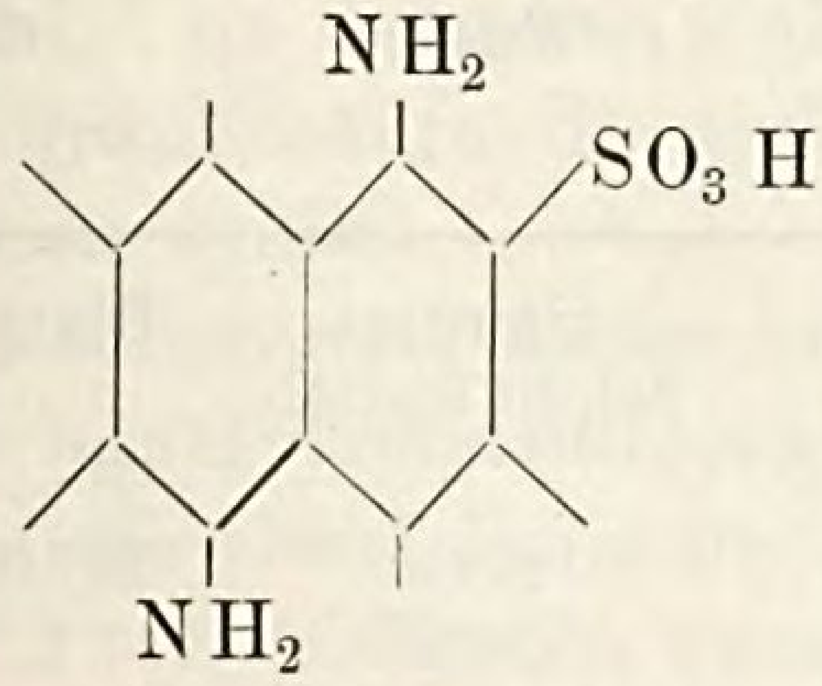
Die abfiltrirte Nitrosäure wird in Wasser und der entsprechenden Menge Alkali gelöst und die Lösung in ein Reductionsgemisch von Eisen und Essigsäure eingetragen.

Nach Vollendung der Reaction wird das gelöste Eisen mit Soda ausgefällt. Man filtrirt ab und fällt im Filtrat die gebildete Naphtylendiaminmonosulfosäure mit Salzsäure aus. Sie wird in Form farbloser kleiner Nadeln erhalten.

Die Naphtylendiaminsulfosäure ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Das Natronsalz ist leicht löslich und wird durch Kochsalz nicht gefällt. Unter Absorption von zwei Aequivalenten salpetriger Säure geht die Säure in die leicht lösliche, intensiv gelb gefärbte Tetrazoverbindung über, welche mit Phenolen und Aminen zu Diazofarbstoffen combinirt werden kann.

Andererseits reagirt die Naphtylendiaminsulfosäure mit Diazo- und Tetrazokörpern unter Bildung von Azo- bezw. Disazofarbstoffen.

Durch die erwähnten Eigenschaften unterscheidet sich die neue Naphtylendiaminsulfosäure wesentlich von den früher bekannten isomeren Säuren (Ber. **21**, 3485), welche weder normale Tetrazoderivate liefern, noch mit Diazokörpern unter Bildung von Farbstoffen reagiren. Aus ihrem Verhalten und ihren Zersetzungsproducten ergiebt sich, dass die neue Säure folgende Constitution besitzt:



Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin-β_1-sulfosäure, darin bestehend, dass die $\alpha_1\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure des Patents Nr. 56563 in Lösung von Schwefelsäure nitrirt und die entstehende Nitronaphtylaminsulfosäure ($\alpha_1\beta_1$) mit Reductionsmitteln behandelt wird.

Nr. 71158. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Tolylnaphtylaminsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patent Nr. 70347. Vom 7. April 1892 ab.

In der Patentschrift Nr. 70349 sind phenylirte Naphtylaminsulfosäuren beschrieben, welche sich aus den Naphtylaminsulfosäuren durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin erhalten lassen, ohne dass die Sulfogruppe dabei abgespalten wird.

An Stelle des Anilins lassen sich mit demselben Erfolg auch Toluidine verwenden, wobei namentlich das p-Toluidin sehr gute Ausbeuten giebt. Das Verfahren zur Darstellung der p-Tolylnaphtylaminsulfosäuren ist dasjenige des Hauptpatents.

Die entstehenden Säuren, welche zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen, besitzen ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie die phenylirten Säuren, wie sich aus der umstehenden Tabelle ergiebt.

Das krystallwasserhaltige p-tolyl-α-naphtylaminsulfosaure Natron $\alpha_1\alpha_4$ besitzt wie das entsprechende Phenylderivat die charakteristische Eigenschaft, schon bei Handwärme zu schmelzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Tolylnaphtylaminsulfosäuren, darin bestehend, dass man an Stelle von Anilin in dem Verfahren des Patents Nr. 70349 hier p-Toluidin verwendet und demgemäss die α-Naphtylaminmonosulfosäuren ($\alpha_1\beta_2$, $\alpha_1\alpha_2$, $\alpha_1\alpha_3$, $\alpha_1\beta_3$, $\alpha_1\beta_4$, $\alpha_1\alpha_4$), die β-Naphtylaminmonosulfosäuren ($\beta_1\alpha_3$, $\beta_1\beta_3$, $\beta_1\beta_4$, $\beta_1\alpha_4$) und

die β-Naphtylamindisulfosäuren R und G mit p-Toluidin und halogenwasserstoffsaurem p-Toluidin erhitzt.

		In Wasser	Natronsalz ist in Wasser	Natronsalz krystallisirt in	Die Lösung des Farbstoffs aus diazotirter Benzidinsulfondisulfosäure ist	
					sauer	alkalisch
p-Tolylnaphtylaminmonosulfosäure	$\alpha_1\beta_2$	etwas löslich	ziemlich leicht löslich	Blättchen	roth	roth
	$\alpha_1\alpha_2$	schwer löslich	etwas löslich	Blättchen	violett	roth
	$\alpha_1\alpha_3$	schwer löslich	schwer löslich	Blättchen	violett	roth
	$\alpha_1\beta_3$	fast unlöslich	schwer löslich	Blättchen	blau	roth-violett
	$\alpha_1\beta_4$	schwer löslich	ziemlich löslich	Blättchen	blau	blau-violett
	$\alpha_1\alpha_4$	etwas löslich	leicht löslich	Blättchen	blau	blau
	$\beta_1\alpha_3$	fast unlöslich	etwas löslich	Nadeln	blau	blau
	$\beta_1\beta_3$	fast unlöslich	sehr schwer löslich	Blättchen	blau	blau
	$\beta_1\beta_4$	fast unlöslich	schwer löslich	Blättchen	blau	blau
	$\beta_1\alpha_4$	etwas löslich	ziemlich löslich	Blättchen	blau	violett
p-Tolylnaphtylamindisulfosäure	G	leicht löslich	leicht löslich	krystall. Pulver	roth	roth
	R	leicht löslich	leicht löslich	feine Nadeln	—	—

Nr. 71168. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Phenyl- und Tolylnaphtylaminsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 70349. Vom 3. Januar 1893 ab.

Im Hauptpatent Nr. 70349 wurden Phenylnaphtylaminsulfosäuren beschrieben, die durch Erhitzen von Anilin und salzsaurem Anilin mit

Naphtylaminsulfosäuren erhalten wurden. Es wurde daselbst angegeben, dass ein Zusatz von Benzoësäure häufig die Reaction in günstiger Weise beeinflusst.

An Stelle des salzsauren Anilins lassen sich selbstverständlich auch alle anderen Salze des Anilins verwenden. Man kann demgemäss die Naphtylaminsulfosäuren mit Anilin und etwas Benzoësäure oder auch mit Anilin allein erhitzen. Im letzteren Falle übernimmt die angewendete freie Naphtylaminsulfosäure die Rolle der Benzoësäure oder der Salzsäure im salzsauren Anilin.

Bei Anwendung von salzsaurem Anilin oder analogen Anilinsalzen kann man auch von den naphtylaminsulfosauren Salzen ausgehen.

Das gleiche gilt für die Darstellung der p-Tolylnaphtylaminsulfosäuren des Patents Nr. 71158 (I. Zusatz zum Patent Nr. 70349).

Beispiel I.

10 kg α-Naphtylaminsulfosäure $\alpha_1 \beta_4$ werden mit 40 kg Anilin und 0,5 kg Benzoësäure acht Stunden lang auf 130 bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in der im Hauptpatent angegebenen Art und Weise aufgearbeitet.

Beispiel II.

10 kg α-Naphtylaminsulfosäure $\alpha_1 \alpha_4$ werden mit 40 kg p-Toluidin ohne jeden weiteren Zusatz auf 140 bis 150° erhitzt. Nach etwa zehn Stunden ist die Reaction beendet. Zur Isolirung der entstandenen p-Tolylnaphtylaminsulfosäure $\alpha_1 \alpha_4$ verfährt man wie im Beispiel des Hauptpatentes.

Es wurde weiter gefunden, dass man auf analogem Wege auch die entsprechenden o-Tolylnaphtylaminsulfosäuren erhalten kann. Das Verfahren ist hierbei ganz dasselbe wie bei der Darstellung der homologen bezw. isomeren Säuren.

Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es nur nothwendig, die Reactionstemperatur etwas höher zu wählen, als im Hauptpatent und I. Zusatz für die Darstellung der Phenyl- bezw. p-Tolylderivate angegeben wurde.

Beispiel: 10 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure $\alpha_1 \alpha_4$ werden mit 40 kg o-Toluidin und 0,5 kg Benzoësäure zehn Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt. Man giesst die erhaltene Schmelze in Wasser, destillirt nach dem Neutralisiren mit Alkalien das o-Toluidin mit Wasserdämpfen ab, filtrirt die zurückbleibende Flüssigkeit und fällt aus dem Filtrat durch Zusatz einer Mineralsäure die o-Tolylnaphtylaminsulfosäure $\alpha_1 \alpha_4$ aus.

Zur Reinigung kann man sie in das Kalksalz überführen und aus dem letzteren wieder abscheiden.

Die freie Säure ist schwer löslich in Wasser; das Natronsalz leicht löslich, jedoch schwerer als die entsprechenden Phenyl- und p-Tolyl-

verbindungen. Mit Tetrazodiphenylsulfondisulfosäure liefert die o-Tolylnaphtylaminsulfosäure bei Gegenwart von Natriumacetat einen blauen Farbstoff, der etwas rothstichiger ist als der correspondirende Farbstoff aus der p-Tolylnaphtylaminsulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4$).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von o-Tolylnaphtylaminsulfosäuren, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatents Nr. 70349 an Stelle von Anilin hier o-Toluidin verwendet.
2. Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatents Nr. 70349 des I. Zusatzes Nr. 71158, sowie des vorstehenden Patentanspruchs, darin bestehend, dass man an Stelle von salzsaurem Anilin, p- bezw. o-Toluidin hier andere Salze dieser Amine oder die freien Amine selbst zur Anwendung bringt.

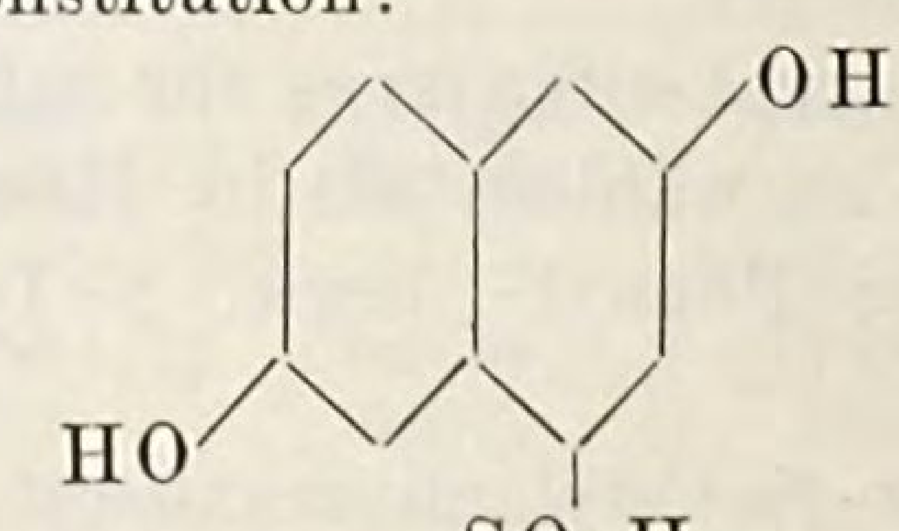
Nr. 72222. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1 \beta_3$-Naphtylendiaminmonosulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 7. Januar 1893 ab.

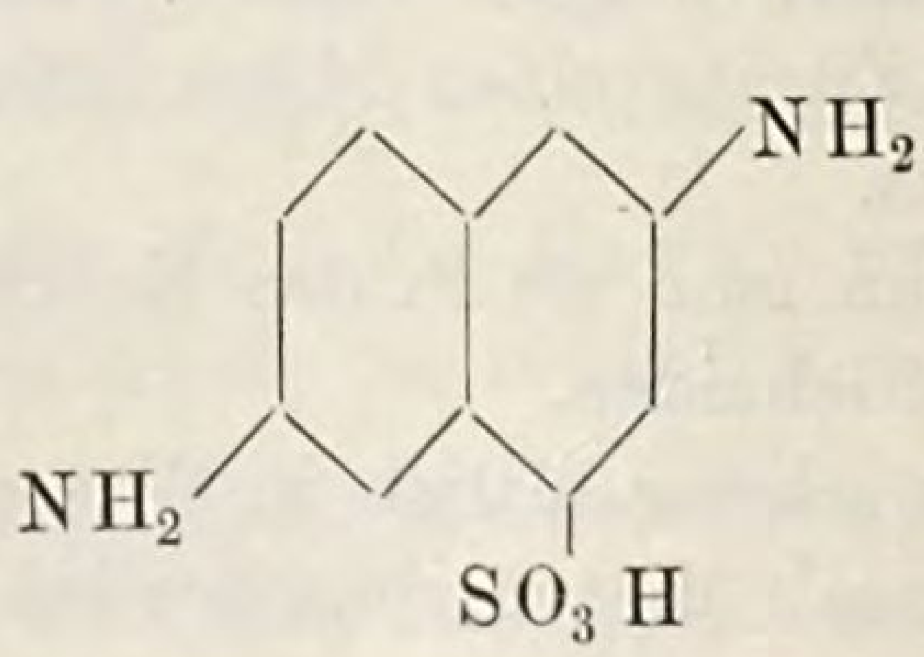
Griess hat (Ber. **13**, 1959) eine Dioxynaphtalindisulfosäure beschrieben, welche er durch Behandeln von Dioxynaphtalin (aus Naphtalindisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien, Darmstädter und Wichelhaus, Ann. **152**, 306) mit Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhielt.

Unter gewissen Bedingungen kann auch eine Monosulfosäure des $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalins erhalten werden, wenn man das $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure bei niederen Temperaturen behandelt. Der gebildeten Sulfosäure kommt nach den bisherigen Untersuchungen die Constitution:



zu.

Behandelt man diese neue Dioxynaphtalinmonosulfosäure unter Druck bei höheren Temperaturen mit Ammoniak, so geht sie mit grösster Leichtigkeit in eine neue Naphtylendiaminmonosulfosäure über von der Constitution:



Naphtylendiaminsulfosäuren sind bislang auf diesem Wege direct aus den Dioxyverbindungen noch nicht erhalten worden. Dass das $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin in ein Naphtylendiamin beim Behandeln mit Ammoniak übergeht, ist in dem erloschenen Patente Nr. 45788 gezeigt worden. Die $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalinsulfosäure verhält sich mithin in analoger Weise. Die Umwandlung der Dioxysulfosäure in die entsprechende Diamidosäure verläuft sogar noch bedeutend glatter als die Darstellung des Naphtylendiamins nach Patent Nr. 45788.

Beispiel: 50 kg $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin werden bei 5^0 in 200 kg monohydratische Schwefelsäure langsam unter Umrühren eingetragen. Das Dioxynaphtalin löst sich und die Flüssigkeit wird nunmehr noch etwa sechs Stunden lang umgerührt, wobei die Temperatur etwas steigt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Dioxynaphtalinmonosulfosäure in zarten Nadeln ab, so dass zum Schluss die Masse zu einem steifen Brei erstarrt. Derselbe wird in 600 Liter Wasser allmählich eingegossen, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Flüssigkeit nicht ins Kochen geräth. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich das Natriumsalz der neuen Säure in feinen Nadeln ab, die abfiltrirt, gepresst und getrocknet werden.

Charakteristisch für die Säure ist, dass sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Sulfogruppe äusserst leicht wieder verliert und in Dioxynaphtalin zurückverwandelt wird.

Behufs Ueberführung dieser Dioxynaphtalinsulfosäure in die entsprechende Naphtylendiaminsulfosäure werden 50 kg dioxynaphtalinmonosulfosaures Natron, 200 kg 20 procentiges Ammoniak, 50 kg Chlorammonium einen Tag lang im Autoclaven auf 200^0 C. bei einem Druck von 15 bis 16 Atmosphären erhitzt. Nach dem Erkalten ist die ganze Schmelze fest durch ausgeschiedene derbe Krystalle des Natronsalzes der Naphtylendiaminmonosulfosäure. Sie wird mit ca. 800 Liter Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung mit der erforderlichen Menge Salzsäure angesäuert. Noch warm scheidet sich die freie Naphtylendiaminmonosulfosäure als sandiges krystallinisches Pulver vollständig ab, das nach dem Abfiltriren, Pressen und Trocknen direct zur Farbstofffabrikation zu verwenden ist.

Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich; beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung krystallisirt sie in farblosen Nädelchen aus. Die Alkalisalze besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit; so krystallisirt das Natronsalz in schönen ausgebildeten Blättern. Die wässerigen Lösungen der Salze zeigen intensiv blaue Fluorescenz.

Durch salpetrige Säure wird die Säure leicht in eine schwer lösliche, gelb gefärbte Tetrazoverbindung übergeführt.

Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung des Natronsalzes eine smaragdgrüne Färbung, die alsbald schmutzig blau wird, unter Abscheidung von blaugrünen Flocken. Eine geringe Menge Chlorkalk-

lösung erzeugt eine blaurothe Färbung, die nach einigem Stehen schwächer wird; mit einem Ueberschuss von Chlorkalklösung wird die Färbung tief braunroth.

Die neue Säure soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer $\beta_1 \beta_3$-Naphtylendiaminmonosulfosäure bezw. der Salze dieser Säure, darin bestehend, dass man die durch Behandeln von $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin mit Sulfirungsmitteln bei Temperaturen unter 50^0 entstehende $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure oder deren Salze mit Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Ammoniumsalzen auf höhere Temperatur erhitzt.

Nr. 71314. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von β-Naphtohydrochinonthiosulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 1. November 1892 ab.

In der Patentschrift Nr. 70867 ist gezeigt, dass schweflige Säure in Form ihrer sauren Salze auf β-Naphtochinon unter Bildung einer β-Naphtohydrochinonsulfosäure einwirkt.

Auch die Thioschwefelsäure tritt mit Leichtigkeit mit β-Naphtochinon in Reaction, unter Bildung eines wohlcharakterisirten schwefelhaltigen Derivates des β-Naphtohydrochinons, wenn man schwach angesäuerte Lösungen von thioschwefelsauren Salzen auf moleculare Mengen von β-Naphtochinon einwirken lässt.

Zur Darstellung des neuen Körpers verfährt man z. B. folgendermaassen:

1,6 kg in 10 Liter Wasser fein vertheilten β-Naphtochinons (1 Mol.) werden mit einer Lösung von 2,5 kg Natriumthiosulfat (1 Mol.) in 10 Liter Wasser versetzt und unter gutem Umrühren 3 kg 20 proc. Essigsäure (1 Mol.) zugegeben. Das β-Naphtochinon geht schnell in Lösung. Man filtrirt von geringen Mengen ungelöster Substanzen ab und gewinnt so eine klare, etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche das neue Naphtohydrochinonderivat enthält.

Sättigt man die Lösung mit Kochsalz, so krystallisirt nach einigem Stehen das Natriumsalz der Substanz in feinen, ein wenig grau gefärbten Nadeln aus.

Vortheilhafter ist es, die Säure in Form ihres schwer löslichen und sehr schön krystallisirenden Kaliumsalzes zu isoliren, was man dadurch erreicht, dass man die Reactionsflüssigkeit statt mit Kochsalz mit Chlorkalium versetzt.

Das Natriumsalz der neuen Säure ist bereits in kaltem Wasser leicht löslich. Das Kaliumsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erhalten der heissen

concentrirten Lösung in schönen langen Nadeln oder Prismen, ohne Krystallwasser aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem man zweckmässig etwas schweflige Säure zusetzt, lässt es sich leicht reinigen.

Die Bestimmung des Kaliumgehaltes ergab folgendes Resultat:

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_7S_2O_5K$	I.	II.
K = 12,58 Proc.	12,04	12,07 Proc.

Auf Grund ihres chemischen Verhaltens ist die Verbindung als β-naphtohydrochinonthiosulfosaures Kalium

$$C_{10}H_5\begin{cases} OH\,(\alpha_1) \\ OH\,(\beta_1) \\ S\,.\,SO_3K \end{cases}$$

anzusprechen.

Charakteristisch für dieselbe ist die intensiv rothviolette Farbe, welche ihre wässerige Lösung auf Zusatz von Alkalien annimmt. Der Körper unterscheidet sich dadurch scharf von den sonst bekannten Derivaten des β-Naphtohydrochinons, die zumeist in wässeriger Lösung durch Alkali gelb bis braun gefärbt werden. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet sich die schweflige Säure ab. Zinkstaub wirkt bei Gegenwart von Säuren reducirend unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein. Salpetrige Säure färbt die wässerige Lösung intensiv gelb.

An Stelle von thioschwefelsauren Salzen können in obigem Beispiel selbstverständlich auch Lösungen von Schwefel in schwefligsauren Salzen verwendet werden.

Die β-naphtohydrochinonthiosulfosauren Salze zeichnen sich durch grosse Reactionsfähigkeit aus und sollen zu Farbstoffzwecken Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β-Naphtohydrochinonthiosulfosäure, darin bestehend, dass man β-Naphtochinon mit Lösungen von thioschwefelsauren Salzen oder mit Lösungen von Schwefel in schwefligsauren Salzen behandelt.

Nr. 71494. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure aus der α-Naphtylamindisulfosäure ε des Patents Nr. 45776.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 12. Juli 1892 ab.

Die α-Naphtylamindisulfosäure ε, beschrieben in der Patentschrift Nr. 45776, lässt sich glatt in die entsprechende α-Naphtoldisulfosäure verwandeln durch Erhitzen ihrer sauren Salze mit Wasser im Autoclaven auf hohe Temperaturen. Diese Reaction beruht darauf, dass

die Amidogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, während die α-Sulfogruppe, deren Abspaltung man erwarten konnte, vollkommen intact bleibt.

Beispiel: 10 kg Naphtylamindisulfosäure ε (saures Natronsalz) werden mit 40 kg Wasser fünf bis acht Stunden auf 180⁰ im Autoclaven erhitzt. Die entstandene α-Naphtoldisulfosäure wird durch Aussalzen oder Eindampfen gewonnen.

Das Verhältniss der Wassermenge zur Naphtylamindisulfosäure, die Temperatur und die Zeitdauer der Erhitzung können innerhalb weiter Grenzen schwanken.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure (ε-Säure des Patents Nr. 45776), darin bestehend, dass man die sauren Salze der Naphtylamindisulfosäure ε (beschrieben in der Patentschrift Nr. 45776) im Autoclaven mit Wasser auf hohe Temperaturen erhitzt.

Nr. 71495. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der α-Naphtoltrisulfosäure des Patents Nr. 56058 aus α-Naphtylamintrisulfosäure.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 12. Juli 1892 ab.

Bisher hat man zur Darstellung der α-Naphtoltrisulfosäure des Patents Nr. 56058 aus der entsprechenden α-Naphtylamintrisulfosäure die Eigenschaft benutzt, dass ihre Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser das Anhydrid, die Naphtosultondisulfosäure liefert, aus welcher durch Erwärmen mit Aetz- oder kohlensauren Alkalien leicht die Naphtoltrisulfosäure zu erhalten ist.

Es ist nun ein Verfahren gefunden worden, die Naphtoltrisulfosäure aus der Naphtylamintrisulfosäure direct darzustellen, so dass die Bereitung der Diazoverbindung der Naphtylamintrisulfosäure nicht mehr nothwendig ist, wodurch Nitrit erspart und das bei der Reaction entstandene Ammoniak gewonnen wird. Dieses Verfahren besteht darin, dass das saure Salz der Naphtylamintrisulfosäure mit Wasser im Autoclaven auf hohe Temperaturen erhitzt wird, wobei die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak, welches die Sulfogruppe absättigt.

Beispiel: 10 kg Naphtylamintrisulfosäure (Dinatriumsalz), erhalten durch Nitrirung und nachherige Reduction der Naphtalintrisulfosäure des Patents Nr. 38281, werden mit 40 kg Wasser fünf bis zehn Stunden auf 180 bis 250⁰ im Autoclaven erhitzt. Die entstandene Naphtoltrisulfosäure wird durch Aussalzen oder Eindampfen gewonnen. Das Verhältniss der Wassermenge zur Naphtylamintrisulfosäure, die

angewendete Temperatur und die Zeitdauer der Erhitzung können in weiten Grenzen schwanken.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Naphtoltrisulfosäure des Patents Nr. 56 058, darin bestehend, dass man die sauren Salze der Naphtylamintrisulfosäure, erhalten durch Nitrirung mit nachfolgender Reduction der Naphtalintrisulfosäure des Patents Nr. 38 281, im Autoclaven mit Wasser auf hohe Temperaturen erhitzt.

Nr. 71 836. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 25. Juni 1890 ab.

In der Patentschrift Nr. 67 829 ist gezeigt, dass durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patents Nr. 40 571 mit Alkalien die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure entsteht.

Zu derselben Säure gelangt man auch, wenn man die der α-Naphtoldisulfosäure entsprechende Amidosäure, die α-Naphtylamindisulfosäure S des Patents Nr. 40 571, mit Kalium- oder Natriumhydroxyd auf Temperaturen über 200° erhitzt.

Es wird hierbei nicht nur eine Sulfogruppe, sondern unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak auch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Die Reaction verläuft ebenso glatt, wie beim Verfahren des Patents Nr. 67 829, indem auch hier ausschliesslich die α-Sulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins entsteht, ohne dass sich die isomere $\alpha_1\alpha_2$-Dioxynaphtalin-α_4-sulfosäure in dem Endproduct des Verfahrens nachweisen lässt.

Es ist daher nicht nothwendig, die α-Naphtoldisulfosäure S erst aus der α-Naphtylamindisulfosäure S herzustellen, sondern man kann direct die letztere Säure zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure verwenden.

Beispiel: 50 kg α-naphtylamindisulfosaures Natrium werden mit 150 kg 60 proc. Natronlauge im Druckkessel 24 Stunden lang auf 250° C. erhitzt. Alsdann ist die Bildung der Dioxynaphtalinmonosulfosäure vollendet.

Die Schmelze wird in 500 kg 18 proc. Salzsäure gelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei die Sulfosäure nahezu vollständig auskrystallisirt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die α-Naphtylamindisulfosäure S oder deren Salze mit Alkalien auf 200 bis 280° C. in offenen oder geschlossenen Gefässen erhitzt.

Nr. 72336. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtylaminsulfosäuren aus halogen-substituirten Naphtalinsulfosäuren.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 21. Mai 1893 ab.

Die leichte Beweglichkeit des Chlors in den α-Chlornaphtalinsulfosäuren zeigt sich unter anderem auch in dem Verhalten dieser Sulfosäuren gegen Ammoniak.

Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf α-chlornaphtalinsulfosaure Salze werden nämlich α-naphtylaminsulfosaure Salze gebildet. Dieses Verfahren zur Herstellung von α-Naphtylaminsulfosäuren wurde bislang auf die $\alpha_1 \alpha_2$- und $\alpha_1 \alpha_3$-Chlornaphtalinsulfosäure angewendet.

Es wurde auch festgestellt, dass die gechlorten Säuren durch die entsprechenden Bromnaphtalinsulfosäuren ersetzt werden können.

Beispiel I.

Darstellung von Naphthionsäure aus $\alpha_1 \alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure.

100 kg $\alpha_1 \alpha_2$-chlornaphtalinsulfosaures Natrium werden mit 300 Liter 25 proc. Ammoniak sieben Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Aus der Reactionsmasse wird die gebildete Naphthionsäure durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt und dann in das Natriumsalz übergeführt, welches eventuell durch Krystallisation gereinigt werden kann. Das Salz zeigt die bekannten charakteristischen Eigenschaften des naphthionsauren Natriums, die tafelförmige Krystallform, den Gehalt von 4 Mol. Krystallwasser, die blaue Fluorescenz in wässeriger Lösung etc.

Beispiel II.

Darstellung der Laurent'schen Naphtylaminsulfosäure aus $\alpha_1 \alpha_3$-Chlornaphtalinsulfosäure.

Die Umsetzung des $\alpha_1 \alpha_3$-chlor- oder bromnaphtalinsulfosauren Natriums mit Ammoniak wird in derselben Weise bewerkstelligt, wie im 1. Beispiel beschrieben wurde.

Die Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Amidosäure charakterisiren sie als die Laurent'sche Naphtalidinsulfosäure. Die freie Säure krystallisirt aus wässeriger Lösung mit 1 Mol. Wasser. Ihr sehr leicht lösliches Natriumsalz enthält ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser und zeigt in wässeriger Lösung grüne Fluorescenz; das Salz löst sich in Alkohol. Das Calciumsalz krystallisirt in grossen Tafeln mit 9 Mol. Wasser.

Die nach dem neuen Verfahren dargestellten Naphtylaminsulfosäuren können zur Herstellung von Farbstoffen technische Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtylaminsulfosäuren aus den α-Chlor- oder α-Bromnaphtalinsulfosäuren durch Erhitzen der letzteren mit Ammoniak auf 200 bis 210⁰.
2. Als besondere Ausführungen des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens:
 a) die Darstellung von Naphthionsäure aus $\alpha_1\alpha_2$-Chlor- oder Bromnaphtalinsulfosäure, und
 b) die Darstellung von Laurent'scher Naphtalidinsulfosäure aus $\alpha_1\alpha_3$-Chlor- oder Bromnaphtalinsulfosäure durch Erhitzen derselben mit Ammoniak nach der unter 1. beschriebenen Weise.

Nr. 72584. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamindisulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 8. December 1892 ab.

Die von Alén entdeckte Naphtylendiamindisulfosäure, welche die Constitution $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$ besitzt, ist als ein sehr werthvolles Material für die Farbentechnik erkannt worden. Einerseits sind die daraus abgeleiteten Azofarben durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet (Patente Nr. 63507 und 64602), andererseits lässt sich die Diamidosäure nach dem Verfahren des Patents Nr. 67062 sehr leicht in die entsprechende Amidonaphtoldisulfosäure H überführen, die wiederum den Ausgangspunkt für technisch wichtige Substanzen bildet. Es wurde nun eine neue, mit der Alén'schen Säure isomere $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamindisulfosäure gefunden, die nicht nur die gleichen, technisch werthvollen Eigenschaften jener Körperclasse zeigt, sondern in ihren Derivaten die $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$-Säure an Bedeutung noch übertrifft. Diese neue Säure, welche mit dem Buchstaben L bezeichnet werden soll, entsteht, wenn man die $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-monosulfosäure, die durch Nitrirung und Reduction aus der $\alpha_1\alpha_3$-Nitronaphtalinsulfosäure erhalten wird, mit Sulfirungsmitteln behandelt. Die Reaction verläuft nahezu einheitlich.

Beispiel: 23,8 kg $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-monosulfosäure werden in 100 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst. Dann werden 15 kg rauchende Schwefelsäure von 60 Proc. Anhydridgehalt hinzugegeben und fünf bis sechs Stunden auf 70 bis 80⁰ C. erwärmt. Sobald eine Probe in Wasser klar löslich ist, wird die Sulfirungsmasse auf Eis gegossen. Es wird mit Kalk neutralisirt, die Lösung des Kalksalzes vom Gyps getrennt und stark eingeengt. Aus dieser Lösung wird die freie Diamidonaphtalindisulfosäure mit ca. 200 kg Salzsäure ausgefällt. Durch Abfiltriren und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser wird die Säure rein erhalten.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Beim Ansäuern einer concentrirten Lösung ihres sehr leicht löslichen Natronsalzes krystallisirt nach kurzem Stehen die freie Säure in Form von silberglänzenden Blättchen aus. Zusatz von Kochsalz beschleunigt die Abscheidung. Die Säure absorbirt ein Molecül salpetrige Säure unter Bildung einer Azimidonaphtalindisulfosäure; sie lässt sich leicht mit einem, schwieriger mit zwei Molecülen von Diazokörpern zu Azofarbstoffen combiniren, die durch blaustichige Nüancen ausgezeichnet sind. Durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei höherer Temperatur erhält man eine neue Amidonaphtoldisulfosäure L.

Der Unterschied der neuen Säure von den bekannten Isomeren ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung.

	In Wasser	Bei Einwirkung von		
		salpetriger Säure	p-Nitrodiazobenzol in saurer Lösung	verdünnter Mineralsäure
$\alpha_1\beta_1$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Witt, Ber. **21**, 3487)	schwer löslich	Zersetzung unter Stickstoffentwickelung	keine Veränderung	Dioxynaphtalindisulfosäure
$\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Alén, Beilstein 3, 1025)	schwer löslich	Azimidoverbindung	dunkelblauer Niederschlag	Amidonaphtoldisulfosäure H
$\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure (Patent Nr. 61174)	schwer löslich	Tetrazoverbindung	rothe Lösung	unverändert
Disulfosäure aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure	leicht löslich	Azimidoverbindung	violette Lösung	Amidonaphtoldisulfosäure L

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamindisulfosäure L durch Sulfiren der $\alpha_1\alpha_4$Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure.

Nr. 72665. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Naphtylendiamin-$\alpha_1\alpha_3$-disulfosäure.

Kalle und Co. in Biebrich am Rhein.

Vom 17. März 1893 ab.

Wird die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtalindisulfosäure (sogenannte Armstrong'sche Säure, Ber. **14**, 1286, und **15**, 200, Patent Nr. 41934) mit 2 Mol. Salpetersäure behandelt, so erhält man eine einheitliche Dinitroverbindung, die sich in Form ihrer Salze, z. B. als Natronsalz, abscheiden

lässt. Derselbe Körper entsteht auch, wenn das Einwirkungsproduct von 1 Mol. Salpetersäure auf $\alpha_1\alpha_3$-Naphtalindisulfosäure weiter nitrirt wird.

Das Natronsalz dieser neuen Dinitronaphtalindisulfosäure ist bedeutend leichter löslich, als die bisher bekannten Isomeren, und scheidet sich aus concentrirter Kochsalzlösung nur allmählich in dunkelrothbraunen Kryställchen ab. Das Natronsalz der Dinitronaphtalin-α-disulfosäure dagegen ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt aus heissen Lösungen in farblosen Nadeln, das der entsprechenden β-Verbindung krystallisirt aus verdünnter Kochsalzlösung in hellgelben Nadeln.

Die aus der Dinitroverbindung durch reducirende Mittel dargestellte Diamidonaphtalindisulfosäure ist schwer löslich. Durch salpetrige Säure wird sie in eine schwer lösliche gelbe Tetrazoverbindung übergeführt, die mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfosäuren werthvolle Farbstoffe giebt. Sie vereinigt sich aber auch mit Diazo- oder Tetrazoverbindungen zu Farbstoffen, die sich durch blaustichige Nüancen und grosse Farbstärke auszeichnen.

Die neutralen Alkalisalze der neuen Diamidonaphtalindisulfosäure sind leicht löslich. Aus den Lösungen derselben wird durch verdünnte Mineralsäuren die freie Säure, durch Essigsäure die sauren Salze gefällt. Das saure Natronsalz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Es krystallisirt in gelblichweissen kurzen Nadeln.

Aus wässeriger Lösung fällt Chlorbaryum das Baryumsalz, Chlorkalium bewirkt keine Fällung. Eisenchlorid giebt eine kirschrothe Färbung, Chlorkalk eine weinrothe, Kaliumbichromat eine gelbe, die dann durch Roth nach Braun umschlägt.

Von den bisher bekannten Diamidonaphtalindisulfosäuren giebt nur noch diejenige, welche sich von der $\beta_2\beta_4$-Naphtalindisulfosäure ableitet, eine Tetrazoverbindung. Umstehende Tabelle erläutert die Verschiedenheit der neuen Disulfosäure von den bisher bekannten Isomeren.

Beispiel I.

48 kg mononitronaphtalindisulfosaurer Kalk werden in 300 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst und mit einem Gemisch von 10 kg Salpetersäure 45° B. und 10 kg Monohydrat nitrirt. Die Temperatur darf nicht über 30° steigen. Nach drei- bis viertägigem Stehen giesst man in Wasser, kalkt, dampft bis auf 100 Liter ein, filtrirt von ausgeschiedenem Gyps ab und sättigt mit Kochsalz. Nach dem Erkalten scheidet sich das dinitronaphtalindisulfosaure Salz ab.

Beispiel II.

20 kg $\alpha_1\alpha_3$-naphtalindisulfosaures Natron werden in 150 kg Monohydrat eingerührt und mit 33 kg Nitrirsäure von 24,6 Proc. bei 25 bis 30° nitrirt. Nach drei- bis viertägigem Stehen wird gekalkt und das entstandene dinitronaphtalindisulfosaure Salz wie oben isolirt.

	Löslich in Wasser	Salpetrige Säure	p-Nitrodiazobenzol in saurer Lösung	Verdünnte Mineralsäure bei höherer Temperatur	Eisenchlorid	Fluorescenz
$\alpha_1\beta_1$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Witt, Ber. 21, 3487)	schwer	Zersetzung unter Stickstoffentwickelung	keine Veränderung	Dioxynaphtalindisulfosäure	smaragdgrüne Färbung	grün
$\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Alén, Beilstein 3, 1025)	schwer	Azimidoverbindung	dunkelblauer Niederschlag	Amidonaphtoldisulfosäure	rothbraune Färbung	keine
Naphtylendiamindisulfosäure ($\beta_2\beta_4$), Patent Nr. 61174	schwer	Tetrazoverbindung	rothe Lösung	unverändert	—	—
$\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, Patent Nr. 72584	leicht löslich	Azimidoverbindung	violette Lösung	Amidonaphtolsulfosäure	—	—
Naphtylendiamin-$\alpha_1\alpha_3$-disulfosäure	wenig löslich	Tetrazoverbindung	violettrother Niederschlag	bei 120° ohne Einwirkung	kirschrothe Färbung	blaugrün

Zur Reduction lassen sich mit Vortheil die sauren Reductionsmittel, am besten Eisenspäne unter Zusatz von wenig Essigsäure, verwenden. Die vom Eisen mit Soda befreite wässerige Lösung wird mit Salzsäure stark sauer gemacht. Die Diamidonaphtalindisulfosäure krystallisirt dabei aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Diamidonaphtalindisulfosäure durch Ueberführung der Naphtalin-$\alpha_1\alpha_3$-disulfosäure oder deren Salze in eine Dinitroverbindung und Reduction derselben.

Nr. 72833. Cl. 22. Verfahren zur Herstellung der $\alpha_1\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 26. November 1892 ab.

In der Patentschrift Nr. 56563 ist die Darstellung der α-naphtylamin-o-monosulfosauren Salze durch Erhitzen der Salze der Naphthionsäure auf eine Temperatur von 200 bis 250° C. beschrieben.

Selbst bei der genauesten Einhaltung der in der genannten Patentschrift angegebenen Bedingungen ist es doch nicht möglich, die Ausbeute an α-naphtylamin-o-sulfosaurem Salz auf über 40 Proc. der Theorie zu steigern. Dieses ungünstige Resultat, das einer technischen Verwerthung der α-Naphtylamin-o-sulfosäure hinderlich ist, hat seine Ursache vor Allem darin, dass sich das gepulverte naphthionsaure Natrium als schlechter Wärmeleiter selbst bei Benutzung eines guten Rührwerkes nicht gut durchheizt, die einzelnen Theile des Salzes also nur sehr ungleichmässig erwärmt werden. In Folge dessen wird ein Theil des Naphthionats völlig zersetzt und es treten, selbst wenn völlig reines, naphtylaminfreies Naphthionat verwendet wurde, als Nebenproducte α-Naphtylamin, Dinaphtylamin, Schmieren, Harze und Kohle auf. Die Reinigung der entstandenen α-Naphtylamin-o-sulfosäure ist in Folge des Vorhandenseins dieser Nebenproducte nur sehr schwierig.

Die Bildung dieser Nebenproducte wird fast völlig vermieden, wenn man in dem Verfahren des Patents Nr. 56 563 ein bei der zur Umsetzung erforderlichen Temperatur flüssiges Verdünnungsmittel anwendet. Als sehr geeignet erwies sich das Naphtalin (Siedepunkt 218^0), welches bei einer Temperatur siedet, die mit der Umwandlungstemperatur des naphthionsauren Salzes in das α-naphtylamin-o-sulfosaure Salz nahezu zusammenfällt.

Beim Erhitzen der naphthionsauren Salze in siedendem Naphtalin treten nur geringe Mengen α-Naphtylamin auf, die leicht zu entfernen sind, während die anderen oben erwähnten Nebenproducte überhaupt nicht entstehen. Das resultirende α-naphtylamin-o-sulfosaure Salz ist daher direct von grosser Reinheit und die Ausbeute fast quantitativ.

Beispiel: 20 kg scharf getrocknetes und gesiebtes naphthionsaures Natrium werden in 40 bis 60 kg geschmolzenes Naphtalin in einem Rührwerkkessel mit Rückflussrohr eingetragen und dann bis zum Sieden des Naphtalins erhitzt. Bei dieser Temperatur erhält man die Reactionsmasse unter gutem Rühren so lange, bis die Umbildung vollendet ist, was etwa zwei bis drei Stunden in Anspruch nimmt. Dann wird die Masse nach einigem Abkühlen mit Wasser versetzt und das Naphtalin durch Destillation im Dampfstrom wiedergewonnen. Der Rückstand wird mit Wasser auf 150 bis 200 Liter gebracht, die entstandene saure Reaction durch Zusatz von etwas Natronlauge oder Soda weggenommen, aufgekocht, von ganz geringen Mengen pulverförmigen Schmutzes abfiltrirt und das naphtylaminsulfosaure Natrium durch Zusatz von Kochsalz zur Abscheidung gebracht. Schon relativ geringe Mengen Kochsalz genügen, um das schwer lösliche Salz fast vollkommen auszuscheiden.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist eine ganz vorzügliche und das Product ist sogleich ganz rein.

An Stelle des Naphtalins lassen sich selbstverständlich mit demselben Erfolge alle anderen bei 180 bis 230^0 C. flüssigen Kohlenwasser-

stoffe oder andere, auf naphthionsaures Natrium nicht einwirkende Verbindungen anwenden, wie Anthracen, Phenanthren, Kreosol, Diphenylamin, Phenole etc.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure, darin bestehend, dass man in dem durch das Patent Nr. 56563 geschützten Verfahren ein bei 180 bis 230° C. flüssiges, gegen Naphtylaminsulfosäure indifferentes Verdünnungsmittel, wie z. B. Naphtalin, zur Anwendung bringt.

Nr. 73048. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 67062. Vom 12. März 1893 ab.

Wird die $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α_3-sulfosäure mit Sulfirungsmitteln behandelt, so geht dieselbe in eine $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalindisulfosäure über, welche von der bekannten $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure verschieden ist. Namentlich liefert die neue Disulfosäure, dem Verfahren des Patents Nr. 67062 unterworfen, eine neue und von der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (H) verschiedene $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure. Dieselbe soll mit dem Buchstaben L bezeichnet werden. Ihre Herstellung geschieht am besten folgendermaassen:

36 kg Diamidonaphtalindisulfosäure werden mit 250 kg 20 proc. verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler acht Stunden gekocht. Aus der klaren Lösung scheidet sich beim Erkaltem ein Theil der gebildeten Amidonaphtoldisulfosäure L in Form farbloser Nadeln ab. Der Rest wird durch Aussalzen gewonnen.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich, in warmem leicht löslich. Mit salpetriger Säure behandelt, geht sie in eine gelb gefärbte, sehr leicht lösliche Diazoverbindung über, deren Farbe auf Zusatz eines Alkalis in Rothviolett umschlägt. Die Säure bildet mit Diazo- und Tetrazokörpern Farbstoffe, die sich wesentlich von den entsprechenden Combinationen aus der isomeren Amidonaphtoldisulfosäure H unterscheiden. So ist z. B. der Farbstoff aus Diazobenzol und der Säure H ein bläuliches Ponceauroth, während die Säure L mit Diazobenzol ein violettes Bordeaux färbt. Die blauen Farbstoffe, die man mit Tetrazokörpern und der Säure L erhält, sind grünlicher als die bekannten Producte aus der Säure H. Nebenstehende Tabelle giebt einen Vergleich der neuen Säure mit den bekannten Isomeren.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure L nach Anspruch 1. des Hauptpatents, darin bestehend, dass die Diamidonaphtalindisulfosäure, welche man durch Sulfiren der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α_3-sulfosäure erhält, mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt wird.

	In Wasser	Diazoverbindung	Diazobenzol-Farbstoff färbt Wolle	Tetrazodiphenyl-Farbstoff färbt Baumwolle
$\beta_2\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure, Patent Nr. 53023	leicht löslich	ziemlich schwer löslich, gelb gefärbt	ziegelroth	grauschwarz
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure, Patent Nr. 62289	sehr leicht löslich	ziemlich schwer löslich, gelb gefärbt	bordeaux	röthlichblau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, Patent Nr. 67062	schwer löslich	sehr schwer löslich, gelb gefärbt	bläulich-ponceau	blau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäuren von Witt (Ber. **21**, 3479)	mässig löslich	nicht darstellbar	keine Reaction mit Diazokörpern	
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure L	mässig löslich	sehr leicht löslich	violettes Bordeaux	grünlich blau

Nr. 73076. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamin.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 18. März 1893 ab.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Gewinnung des $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalins vortheilhaft so bewerkstelligen lässt, dass man die Amidonaphtolsulfosäure R mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Druck erhitzt. Die Amidonaphtolsulfosäure geht dabei unter Abspaltung von Schwefelsäure und Ammoniak in das $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin über:

$$C_{10}H_5 . NH_2 . OH . SO_3H + 2H_2O = SO_4HNH_4 + C_{10}H_6(OH)_2.$$

Weiter wurde gefunden, dass sich das Dioxynaphtalin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck zuerst im Amidonaphtol und dieses oder das Dioxynaphtalin direct durch stärkeres Erhitzen mit Ammoniak in das $\beta_1\beta_2$-Diamidonaphtalin verwandeln lässt.

Beispiel I.

10 Thle. Amidonaphtolsulfosäure R werden mit 50 Thln. 30 proc. Schwefelsäure sechs Stunden auf ca. 170 bis 180° unter Druck erhitzt. Das beim Erkalten auskrystallisirte Dioxynaphtalin wird abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Es hat die in der Patentschrift Nr. 57525 angegebenen Eigenschaften. Die Dauer des Erhitzens und die Höhe

der Temperatur können zugleich mit der Concentration der Säure variirt werden. Bei Anwendung schwächerer Säure wird längeres Erhitzen auf höhere Temperatur nothwendig. An Stelle der verdünnten Schwefelsäure kann auch wässerige Salzsäure verwendet werden.

Beispiel II.

10 Thle. Dioxynaphtalin werden mit 50 Thln. 30 proc. Ammoniaks acht Stunden unter Druck auf 140 bis 150° erhitzt. Das entstandene Amidonaphtol wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Es löst sich in Säuren und Natronlauge, wenig in Ammoniak, nicht in Wasser, und krystallisirt aus Alkohol in bräunlichen Nadeln, die bei 234° schmelzen.

Beispiel III.

10 Thle. Dioxynaphtalin werden mit 50 Thln. 30 proc. Ammoniaks acht Stunden auf ca. 250° unter Druck erhitzt. Das entstandene Naphtylendiamin krystallisirt aus Wasser, in dem es auch in der Hitze sehr schwer löslich ist, in kleinen Blättchen, die bei 191° schmelzen. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei 247°. Das durch Einwirkung von Nitrit auf die Lösung seiner Salze entstehende Azimid schmilzt bei 186 bis 187°. Charakteristisch ist die Bildung eines intensiv gelben, in Nädelchen ausfallenden Chinazolinderivates beim Erwärmen seiner salzsauren Lösung mit Dioxyweinsäure.

Mit Diazoverbindungen vereinigt es sich zu meist bordeauxrothen Azoverbindungen, die sich weiter diazotiren lassen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\beta_1\beta_2$-Diamidonaphtalin, darin bestehend, dass man Amidonaphtolsulfosäure R durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure unter Druck in Dioxynaphtalin, dann dieses durch Erhitzen mit Ammoniak in das $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtol überführt und letzteres oder auch das Dioxynaphtalin direct durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck auf höhere Temperatur in das $\beta_1\beta_2$-Diamidonaphtalin verwandelt.

Nr. 73128. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Monoalkylamidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 25. December 1892 ab.

Die Amidonaphtoldisulfosäure H, welche aus der $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure nach dem Verfahren des Patents Nr. 67062 entsteht, liefert mit Tetrazokörpern besonders reine blaue Diazofarbstoffe. Wenn man nun in die Amidogruppe der genannten Säure H einen Alkylrest (Methyl, Benzyl) einführt, so erhält man Säuren, die ebenso klare, aber bedeutend grünlichere Blaus mit Tetrazoverbindungen liefern, als die ursprüngliche Säure. Bei der Alkylirung sind solche

Bedingungen zu wählen, die nicht gleichzeitig eine Alkylirung der Hydroxylgruppe bewirken und es darf auch die Einwirkung des substituirenden Mittels nicht so weit gehen, dass zwei Alkylreste in die Amidogruppe treten, denn weder das eine noch das andere Derivat der H-Säure liefert brauchbare Farbstoffe. Das Verfahren beschränkt sich also auf die Einwirkung gelinde wirkender Alkylirungsmittel.

Beispiele: a) 36 kg Natronsalz der Amidonaphtoldisulfosäure H werden mit wenig 50 proc. Alkohol, 11 kg Bromäthyl und 60 kg Kreide im geschlossenen Gefässe 20 Stunden auf 60^0 C. erhitzt. Die neutrale Lösung wird von der Kreide abfiltrirt und mit 12 kg Salzsäure angesäuert, wobei eine kleine Menge unveränderter Säure sich abscheidet. Diese wird durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird eingeengt. Beim Erkalten erhält man die Monoäthylamidonaphtolsulfosäure H in farblosen Krystallen. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Säure in vollkommen reinem Zustande. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol. Die Salze sind leicht löslich. Ein charakteristischer Unterschied zwischen der monoäthylirten Säure und der primären Säure besteht in ihrem Verhalten zu salpetriger Säure. Die monoäthylirte Säure liefert ein leicht lösliches Nitrosamin, während die primäre Säure eine schwer lösliche Diazoverbindung liefert.

Das Nitrosamin verhält sich Diazoverbindungen gegenüber wie eine α-Naphtoldisulfosäure. Beim Erwärmen mit Säuren oder Reductionsmitteln geht es wieder in Aethylamidonaphtoldisulfosäure über.

b) Eine wässerige Lösung von 36 kg Natronsalz der H-Säure wird mit 12,6 kg Benzylchlorid und 60 kg Kreide am Rückflusskühler gekocht, bis die diazotirfähige primäre Säure nahezu verschwunden ist. Es wird abfiltrirt, angesäuert und die Benzylamidonaphtoldisulfosäure mit Kochsalz ausgefällt. Sie wird in Form ihres sauren Natronsalzes erhalten, das aus Wasser umkrystallisirt wird.

Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. In ihrem chemischen Verhalten ist sie der Aethylverbindung durchaus analog.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Monoalkylamidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure durch Behandeln von Lösungen der neutralen Salze der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (H) mit Alkylhalogenen oder Benzylchlorid bei einer 100^0 C. nicht übersteigenden Temperatur.

Nr. 73276. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 3. Januar 1893 ab.

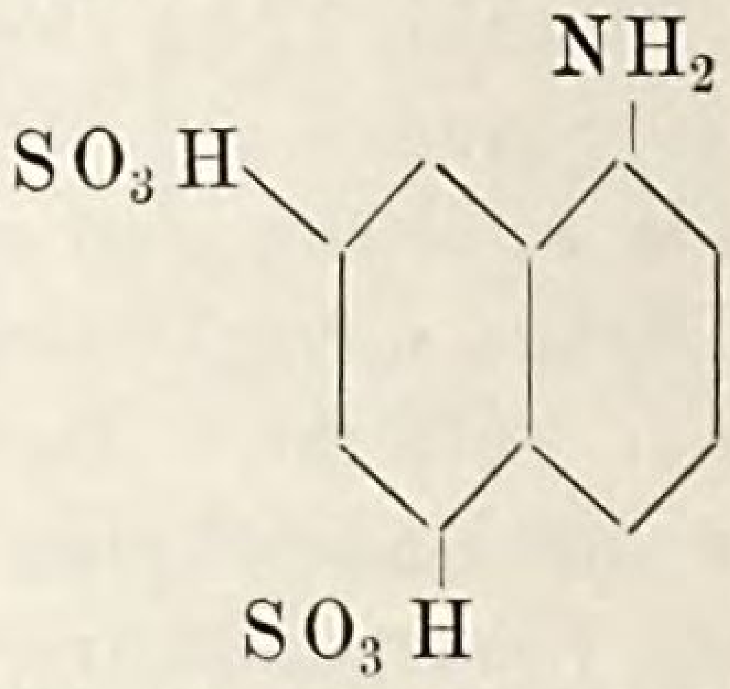
Durch Sulfonirung von Acetyl-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und darauf

folgender Abspaltung der Acetylgruppe erhält man eine neue Naphtylamindisulfosäure von der wahrscheinlichen Constitution

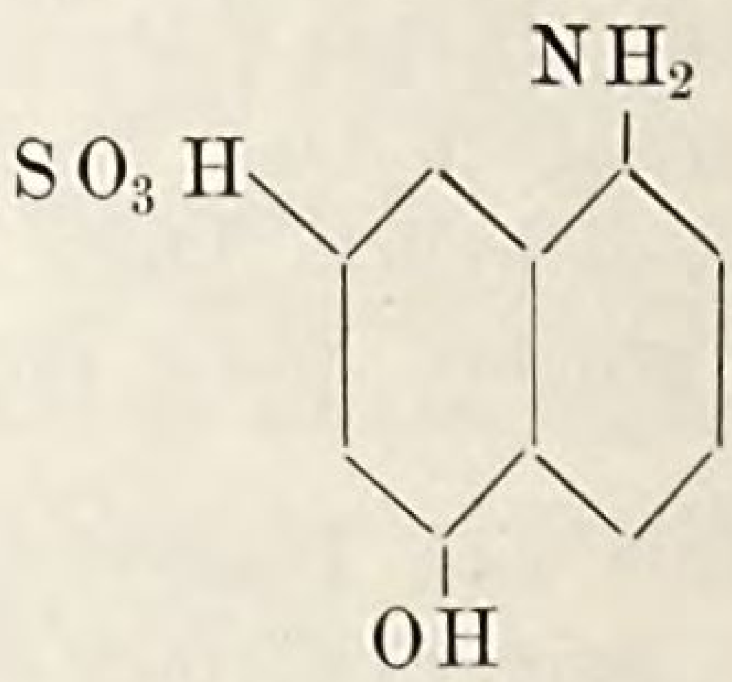
$$NH_2 : SO_3H : SO_3H = \alpha_1 : \alpha_3 : \beta_4,$$

welche in Form ihres, in verdünnten Mineralsäuren und in Kochsalzlösung relativ schwer löslichen, sauren Natronsalzes leicht abgeschieden werden kann. Dieselbe bildet den Gegenstand des Patents Nr. 69 555.

Es hat sich nun gezeigt, dass diese Säure



durch Verschmelzen mit Alkalien in eine neue Amidonaphtolsulfosäure übergeführt werden kann von der wahrscheinlichen Constitution



Zur Darstellung der letzteren verfährt man beispielsweise folgendermaassen:

50 Thle. des sauren Natronsalzes der genannten Naphtylamindisulfosäure werden in ein auf 170° erhitztes Gemisch von 150 Thln. Natronhydrat und 50 Thln. Wasser eingerührt. Man hält dann die Schmelze bei einer Temperatur von 170 bis 180° etwa eine Stunde, bezw. so lange, bis in successiven Proben beim Lösen in wenig Wasser, Versetzen mit Salzsäure und Erkaltenlassen keine Vermehrung des Niederschlages zu bemerken ist. Die zerkleinerte Schmelze wird dann in ein Gemisch von 450 Thln. Eis und 600 Thln. Salzsäure, specif. Gew. 1,15, eingetragen; man lässt erkalten, saugt nach längerem Stehen die in Form von grauweissen Nädelchen abgeschiedene Amidonaphtolsulfosäure ab, wäscht mit kaltem Wasser, presst und trocknet.

Die so erhaltene Amidonaphtolsulfosäure stellt ein grauweisses Pulver dar; sie ist fast unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, in ziemlicher Menge löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Alkalien; aus der alkalischen Lösung wird sie durch Mineralsäuren in Form von zarten Nädelchen wieder abgeschieden. Mit salpetriger Säure entsteht eine orangegelbe, aus feinen, verfilzten Nädelchen bestehende Diazonaphtolsulfosäure, welche zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen kann; andererseits vereinigt sich die Amidonaphtolsulfosäure auch mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, welche bei schönen Nüancen und

grosser Echtheit die werthvolle Eigenschaft besitzen, auf der Faser weiter diazotirbar zu sein.

In der folgenden Tabelle (s. S. 304 u. 305) ist die neue Amidonaphtolmonosulfosäure mit anderen bekannten Amidonaphtolmonosulfosäuren verglichen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, darin bestehend, dass die aus Acetyl-α_1-naphtylamin-α_3-sulfosäure durch weitere Sulfonirung und darauf folgende Verseifung darstellbare α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure mit Aetzalkalien bei Temperaturen von etwa 160 bis 180° C. verschmolzen wird.

Nr. 73378. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidophenylnaphtylamin.

Sandoz und Co. in Basel (Schweiz).

Vom 3. Februar 1893 ab.

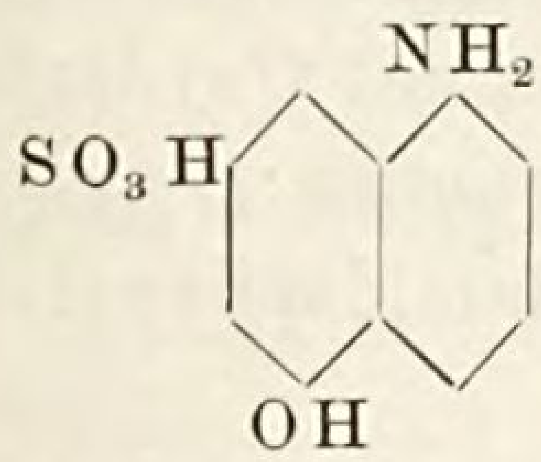
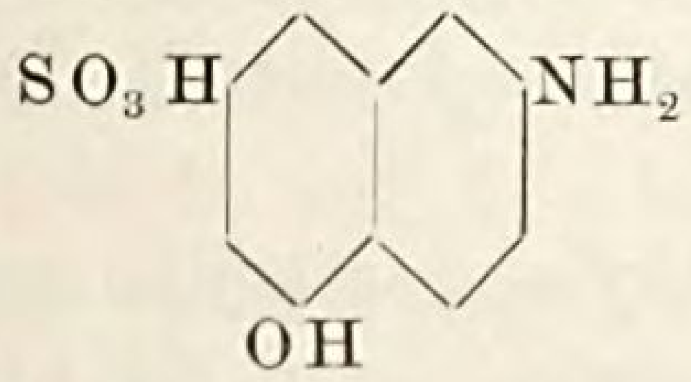
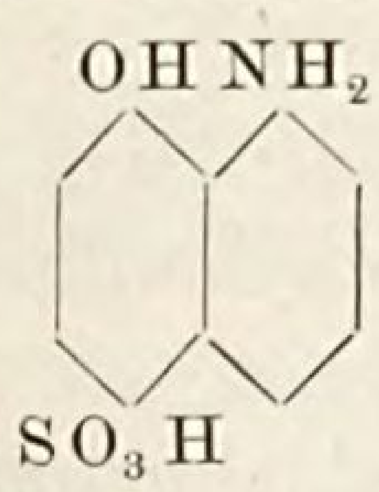
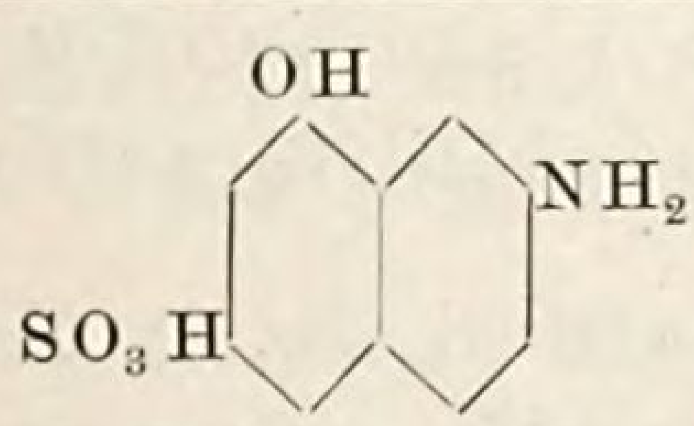
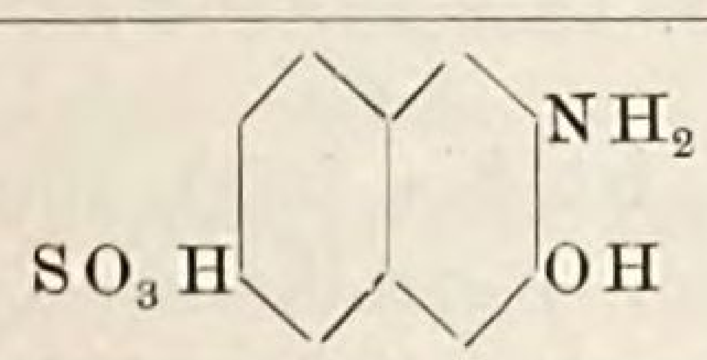
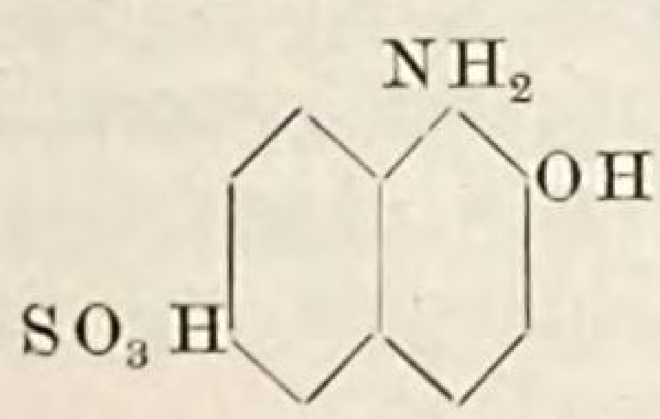
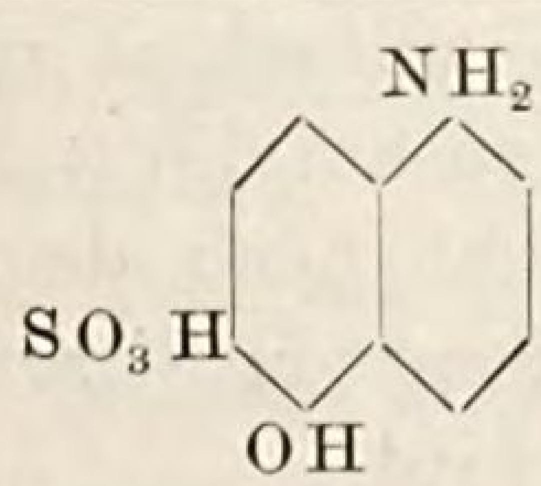
Aehnlich den Monaminen sind auch unsymmetrisch substituirte Diamine der aromatischen Reihe befähigt, mit α- bezw. β-Naphtol unter Bildung von Naphtylaminderivaten zu reagiren; p-Amidodimethylanilin liefert so beispielsweise p-Dimethylamidophenyl-α- bezw. -β-naphtylamin. Wegen der leichten Oxydationsfähigkeit der Diamine wird die Schmelze zweckmässig unter Luftabschluss vorgenommen. Condensationsmittel, wie salzsaures Salz der angewendeten Base, Chlorcalcium oder Chlorzink, sind zu dieser Reaction nicht nothwendig.

Beispiel: 30 kg p-Amidodimethylanilin werden unter Luftabschluss am besten in einem Druckgefässe im Oelbade mit 60 kg α- oder β-Naphtol während 12 Stunden bei 230° verschmolzen, indem man den im Laufe der Reaction sich bildenden Wasserdampf in Intervallen von drei Stunden durch Lüften des Ventils abblasen lässt. Der erkalteten Schmelze wird das Naphtol durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge und etwa noch vorhandenes p-Amidodimethylanilin durch Nachwaschen mit Wasser entzogen. Das so in sehr guter Ausbeute erhältliche, schwach bläulichgrau gefärbte Condensationsproduct ist nahezu reines p-Dimethylamidophenyl-α- bezw. -β-naphtylamin.

Sämmtliche nachfolgend beschriebenen Phenylnaphtylaminderivate lassen sich in entsprechender Weise gewinnen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten in Form schwach grünlichweiss bis blaugrau gefärbter Nädelchen.

p-Dimethylamidophenyl-α-naphtylamin, Schmelzpunkt 129°;
p-Diäthylamidophenyl-α-naphtylamin, Schmelzpunkt 73°;
m-Dimethylamidophenyl-β-naphtylamin, Schmelzpunkt 110°;
p-Dimethylamidophenyl-β-naphtylamin, Schmelzpunkt 131°;
p-Diäthylamidophenyl-β-naphtylamin, Schmelzpunkt 74°.

Amido-naphtolsulfo-säure	Derivat des Amido-naphtols	Natronsalz, Löslichkeit in Wasser	Diazo-verbindung	Diazoverbindung in eis kalte Sodalösung gegossen, entstehende Färbung
des vorliegenden Patents	$\alpha_1 \alpha_3$	wetzsteinähnliche Blättchen, ziemlich schwer löslich, Lösung fluorescirt schwach bläulich	tief orangegelbe Nädelchen	zunächst leuchtend violett, beim Erwärmen heller, schmutzigroth mi grüner Fluorescenz
β-Naphtylamindisulfosäure (Proc. Ch. S. 1890, S. 129) mit Kali verschmolzen	$\beta_1 \alpha_3$	leicht löslich, bis jetzt nicht krystallisirend, fluorescirt blau	hellgelbe Nädelchen	weinroth, beim Erwärme violettschwarz
des Patents Nr. 62289	$\alpha_1 \alpha_4$	Nädelchen; fluorescirt blau	gelb	braunroth, beim Erwärmen aufhellend bräunlich
Oxynaphtylaminsulfosäure, beschrieben in der Patentschrift Nr. 63074	$\alpha_1 \alpha_4$	rhombische Blättchen, sehr leicht löslich, fluorescirt grün	relativ leicht löslich, orangerothe kleine Prismen	schmutzig rothblau
γ-Säure (Patent Nr. 53076)	$\beta_1 \alpha_4$	sehr leicht löslich[1])	hellgelb[1])	lebhaft rothviolett, beim Erwärmen miss farben
R-Säure (Patent Nr. 53076)	$\beta_1 \beta_2$	—	roth-orange[1])	—
Witt's Säure (Ber. 21, 3474)	$\alpha_1 \beta_1$	zersetzlich	existirt nicht	—
des Patents Nr. 68564	$\alpha_1 \alpha_3$	—	leicht zersetzlich[1]), goldgelbe Blättchen	schwärzlich, dann weinroth

Combination der Diazoverbindung mit β-Naphtoldisulfosäure R	Combination von Benzidin mit der Amidonaphtolsulfosäure	Wahrscheinliche Constitution nach Bildungsweise und Verhalten	Färbung mit Eisenchlorid	Bemerkungen
braunviolett	blauviolett		schwärzlich, beim Erwärmen braunschwarz	—
violettroth	rothviolett		kalt wenig Aenderung, heiss braunschwarze Fällung	—
bläulichroth	stumpfblau		blaugrün, beim Erwärmen schwärzliche Nüance	Giebt leicht schwarze Diazofarbstoffe
schmutzig bläulichroth	blau		grün, beim Erwärmen schwärzliche Nüance	—
violettschwarz	schwarz[1])		—	[1]) Nach den Angaben der Patentschrift
bordeauxroth[1])	rothviolett[1])		—	
—	combinirt sich nicht		—	—
kein Farbstoff	blau[1])		—	[1]) Nach den Angaben der Patentschrift

Diese Verbindungen sind sämmtlich in Wasser vollkommen unlöslich; in verdünnten heissen Säuren lösen sich p-Dimethylamidophenyl-α- und -β-naphtylamin sehr gut, die übrigen, besonders m-Dimethylamidophenyl-β-naphtylamin, schwerer; für heissen Alkohol ist das Löslichkeitsverhältniss gerade umgekehrt. Die Salze der Basen lösen sich alle in Alkohol sehr leicht. Die Lösungen der Salze, sowohl die wässerigen als auch die alkoholischen, zeigen mit Oxydationsmitteln, wie Bichromat oder Ferrichlorid, folgende Reactionen:

p-Dimethyl- und Diäthylamidophenyl-α-naphtylamin intensive Blaufärbung;

m-Dimethylamidophenyl-β-naphtylamin keine Färbung;

p-Dimethyl- und Diäthylamidophenyl-β-naphtylamin intensive Violettfärbung.

Die Derivate des α-Naphtylamins sollen zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, diejenigen des β-Naphtylamins zur Darstellung von Azinfarbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von m- oder p-Dialkylamidophenylnaphtylaminen, darin bestehend, dass:

a) α-Naphtol mit p-Amidodimethylanilin oder p-Amidodiäthylanilin, oder

b) β-Naphtol mit m- oder p-Amidodimethylanilin oder p-Amidodiäthylanilin nach dem Verfahren des Patents Nr. 14612 unter Luftabschluss bei Temperaturen zwischen 190 und 240° verschmolzen wird.

Nr. 73381. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 21. Februar 1893 ab.

Das $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol ist bis jetzt nur durch Erhitzen von $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure mit Aetzalkalien erhalten worden (Patent Nr. 55404). Diese Darstellungsart liefert jedoch keine glatten Ausbeuten. Das nachstehend beschriebene, wesentlich vortheilhaftere Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol beruht auf der Beobachtung, dass die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure unter geeigneten Verhältnissen die Sulfogruppe verliert.

Die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure wird durch mässige Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf die $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalinsulfosäure erhalten. Letztere entsteht nach dem Verfahren des Patents Nr. 70019, wenn die durch Nitriren von Nitronaphtalinsulfosäure ($\alpha_1\alpha_4$) erhaltene Dinitrosäure reducirt wird.

Um die Sulfogruppe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure zu entfernen, genügt das Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf circa 140° C., es ist jedoch selbstverständlich nicht erforderlich, die Amidonaphtolsulfosäure auszuscheiden, vielmehr empfiehlt es sich, von der Diamidosäure auszugehen und Amido-, sowie Sulfogruppe zugleich zu entfernen. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\\SO_3H\end{cases} + 2\,H_2O = C_{10}H_4\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} + NH_4 - SO_4H.$$

Man verfährt z. B. wie folgt:

Eine Lösung von 52 kg $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfonat in 400 Liter Wasser wird mit 150 kg Schwefelsäure vermischt und sechs Stunden lang unter Druck auf 135 bis 140° C. erhitzt. Nach dem Erkalten findet sich das völlig reine Sulfat des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols in Krystallen ausgeschieden.

Oder 24 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure werden mit 50 kg Schwefelsäure und 200 Liter Wasser vermischt und im geschlossenen Gefäss zwei Stunden auf 140° C. erhitzt. Aus der erkalteten Reactionsmasse krystallisirt das Sulfat des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf die $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure, bezw. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure unter Druck bei Temperaturen über 110° C.

Nr. 73502. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α-Nitro-α-naphtylamin-α-sulfosäuren.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 5. März 1892 ab.

Von Nietzki und Zübelen ist ein Nitroderivat der Naphthionsäure dargestellt worden (Ber. 22, 451). Während dieses Product keine tinctorialen Eigenschaften besitzt, ist ein Nitroderivat der β_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure in der Patentschrift Nr. 57023 als gelber Farbstoff beschrieben.

Farbstoffe von ungleich grösserer Intensität und Reinheit entstehen, wenn man von gewissen α-Naphtylamin-β-sulfosäuren ausgeht. Nitrirt man die Naphtylaminsulfosäuren $\alpha_1\beta_3$ und $\alpha_1\beta_4$ (welche aus den Nitroderivaten der Naphtalin-β-sulfosäure erhalten werden und von Clève als β- und δ-Säure unterschieden worden sind), so erhält man Farbstoffe, welche dem Naphtolgelb in Ton und Reinheit ebenbürtig sind und es an Echtheit übertreffen.

Man kann von dem Gemisch beider Säuren ausgehen, wie es in der Technik zunächst erhalten wird, oder auch die beiden Isomeren trennen und einzeln nitriren.

Beispiel: 22,3 kg $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure werden in 5 Thln. Monohydrat gelöst und unter Kühlen 150 kg Salpeterschwefelsäure von 43 Proc. HNO_3 Gehalt eingetragen, so dass die Temperatur 10° C. nicht übersteigt. Nach einer halben Stunde giesst man das Nitrirungsgemisch auf Eis, wobei sich die Nitrosäure als pulveriger Niederschlag ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Säure in reinem Zustande.

Die α-Nitro-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure ist in heissem Wasser ziemlich löslich und fällt beim Erkalten als amorphes rothbraunes Pulver aus. Sie liefert eine schwer lösliche gelbgefärbte Diazoverbindung, die mit Phenolen in normaler Weise reagirt. Das Natron-, Kali- und Ammoniaksalz bilden nadelförmige leicht lösliche Krystalle.

Die Nitrirung der $\alpha_1 \beta_3$-Säure verläuft analog. Die α-Nitro-α_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure ist schwerer löslich als die $\alpha_1 \beta_4$-Verbindung und wird beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in Form hellgelber Krystalle erhalten.

Natron- und Ammoniaksalz sind intensiv gefärbt und sehr leicht löslich, das Kalisalz wird aus concentrirter Lösung in prismatischen Krystallen erhalten. Die Diazoverbindung der Säure ist schwer löslich und von gelber Farbe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Nitro-α-naphtylamin-β-sulfosäure, welche Wolle in saurem Bade schwefelgelb färben durch Nitrirung von α-Naphtylamin-β-sulfosäure $\alpha_1 \beta_3$ oder $\alpha_1 \beta_4$ (als Gemisch oder einzeln) in Lösung von concentrirter Schwefelsäure bei Temperaturen von 0 bis 30° C.

Nr. 73607. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 2. December 1892 ab.

In der Patentschrift Nr. 67062 ist ein Verfahren beschrieben, um aus Diamidonaphtalinsulfosäure Amidonaphtolsulfosäure zu erhalten, welches auf der Einwirkung von Mineralsäuren auf die letztgenannten Körper bei höherer Temperatur beruht. Unterwirft man an Stelle der früher verwendeten Diamidosäuren die in der Patentschrift Nr. 70019 beschriebene $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure dem gleichen Process, so erhält man eine $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure, die sich von der in der Patentschrift Nr. 70780 beschriebenen Amidonaphtolmonosulfosäure (4) durch die α-Stellung der Sulfogruppe unterscheidet. Der Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl geht besonders leicht vor

sich und beginnt schon bei etwa 100°. Will man bei der Abspaltung einer Amidogruppe stehen bleiben, so darf man die Temperatur von 110° nicht überschreiten.

Beispiel: 26 kg $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α-sulfosäure werden mit 400 Liter Wasser und 100 kg Schwefelsäure während zwölf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach beendeter Umsetzung lässt man erkalten. Die gebildete Amidonaphtolsulfosäure scheidet sich vollständig aus. Sie wird abfiltrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Die $\alpha_1\alpha_4$Amidonaphtol-α_3-sulfosäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus heissem Wasser, worin sie, wenn auch schwer, löslich ist, krystallisirt sie in langen, farblosen Nadeln.

Das Natron- und Kalisalz sind sehr leicht löslich. Die wässerigen Lösungen dieser Salze zeigen eine violette Fluorescenz. Die Säure verbindet sich mit einem Molecül salpetriger Säure zu einer gelb gefärbten, leicht löslichen Diazoverbindung, die von Soda mit rothvioletter Farbe gelöst wird. Beim Kochen mit angesäuertem Wasser erhält man die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_3-sulfosäure S. Die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure liefert mit Diazo-, Tetrazo- etc. Verbindungen sehr echte Farbstoffe, welche in Nüance und Eigenschaften den aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β-sulfosäure erhaltenen nahe stehen.

Die Verschiedenheit der neuen Säure von den vier bekannten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäuren ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung (s. f. S.).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure, darin bestehend, dass man dem durch das Patent Nr. 67062 geschützten Verfahren entsprechend, an Stelle der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-β-sulfosäure hier die $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α_3-monosulfosäure des Patents Nr. 70019 mit wässerigen Mineralsäuren auf Temperaturen von 100 bis 110° C. erhitzt.

Nr. 73741. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Alkylsubstitutionsproducten der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren.

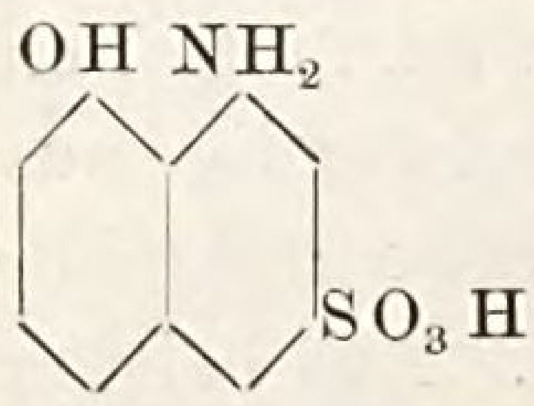
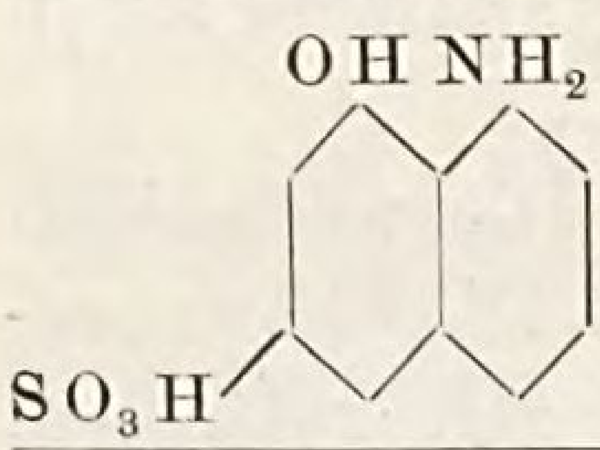
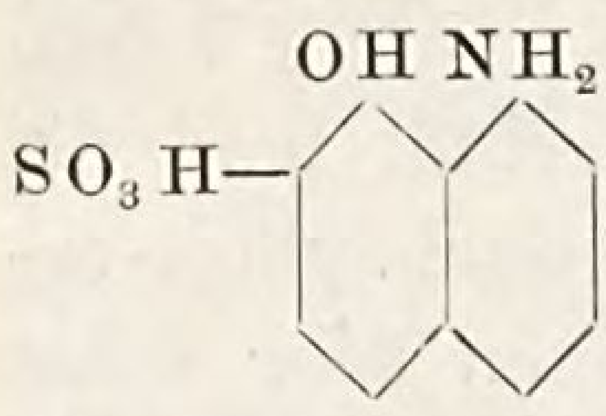
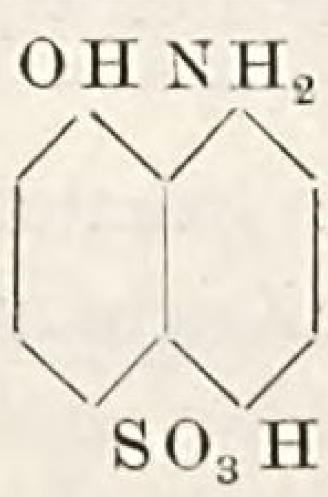
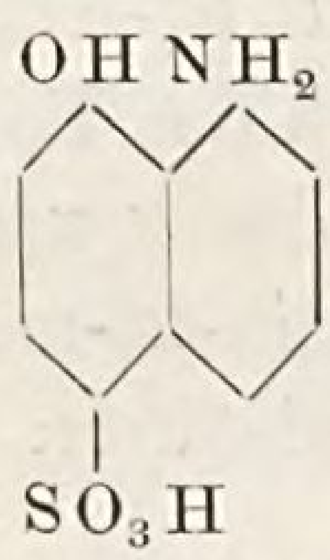
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 21. Januar 1893 ab.

Erhitzt man die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- oder -disulfosäuren in Form ihrer basischen Salze:

$$C_{10}H_5\begin{cases} OMe \\ OMe \\ SO_3Me \end{cases} \qquad C_{10}H_4\begin{cases} OMe \\ OMe \\ SO_3Me \\ SO_3Me \end{cases}$$

mit Alkylhalogenen oder -sulfaten, so gelingt es nur, einen Alkylrest einzuführen und es entstehen Alkyloxynaphtolmono-, bezw. -disulfosäuren, bezw. deren Salze. Zu dem gleichen Resultate gelangt man bei Ver-

Constitution:	Darstellungsart	Freie Säure	Diazoverbindung	Saure Combination mit p-Nitrodiazobenzol löst sich in Soda
	aus α-Naphtylamindisulfosäure ε in der Natronschmelze	grosse flache Prismen	orangegelb schwer löslich	blau
	aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure mit Mineralsäuren (Pat. Nr. 70780)	kurze Nadeln	hellgelb schwer löslich	rein grün
	aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol durch Sulfirung (Pat. Nr. 62298)	amorph	hellgelb schwer löslich	grünblau
	aus α-Naphtylamindisulfosäure S in der Natronschmelze (Pat. Nr. 63074)	zugespitzte Nadeln	orange schwer löslich	grünblau
	aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure mit Mineralsäuren (neue Säure)	lange Nadeln	braungelb leicht löslich nicht ausfällbar	blauviolett

wendung der neutral reagirenden Salze der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren:

$$C_{10}H_5\begin{matrix} OH \\ OMe \\ SO_3Me \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_{10}H_4\begin{matrix} OH \\ OMe \\ SO_3Me \\ SO_3Me \end{matrix},$$

welche z. B. aus den sauer reagirenden Salzen:

$$C_{10}H_5\begin{matrix} OH \\ OH \\ SO_3Me \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_{10}H_4\begin{matrix} OH \\ OH \\ SO_3Me \\ SO_3Me \end{matrix}$$

durch Neutralisiren mit 1 Aequivalent eines Alkalis erhalten werden können.

Es wurden folgende Sulfosäuren zur Anwendung gebracht:

$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure (α-Naphtol-δ-disulfosäure des Patents Nr. 40571 durch Verschmelzen mit Alkalien) und $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure (aus Naphtolsultondisulfosäure des Patents Nr. 56058 durch Verschmelzen mit Alkalien).

Von den Alkylirungsmitteln dienen Methyl-, Aethyl- und Benzylhalogene, bezw. die entsprechenden alkylschwefelsauren Salze. Bei Anwendung von Benzylhalogen entstehen neben den Benzyloxynaphtolsulfosäuren noch die isomeren Dioxynaphtalinsulfosäuremonobenzylester, in denen sonach nicht das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, sondern dasjenige einer Sulfogruppe durch den Benzylrest vertreten ist.

Beispiel I.

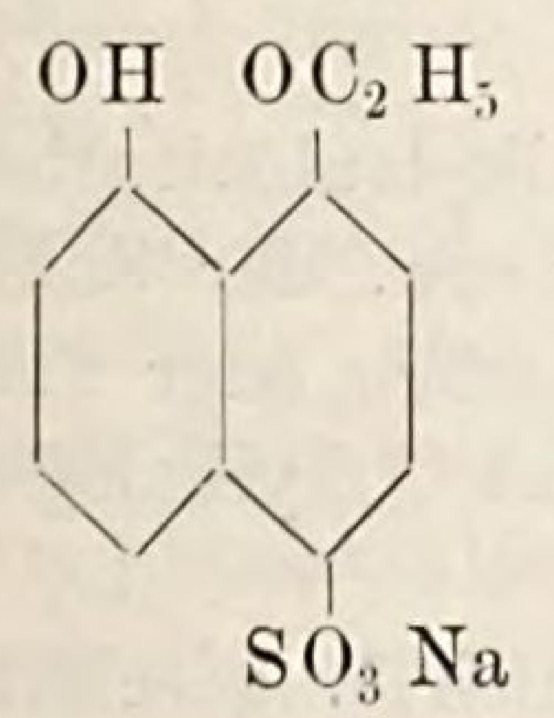
1 Mol. des sauren Natriumsalzes der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure (Chromotropsäure) und 2 Mol. Kaliumhydroxyd werden in Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung erhitzt man nach Zugabe von 1 Mol. äthylschwefelsaurem Natrium ca. acht Stunden lang auf etwa 180 bis 200° im Druckkessel. Nach dem Erkalten hat sich die gebildete α_1-Aethoxy-α_4-naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure in Form ihres Natriumkaliumsalzes abgeschieden, während sich die etwa noch unverändert vorhandene Chromotropsäure in Lösung befindet. Man filtrirt, presst und trocknet. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure kann infolge ihrer symmetrischen Structur nur eine Alkyloxynaphtoldisulfosäure liefern.

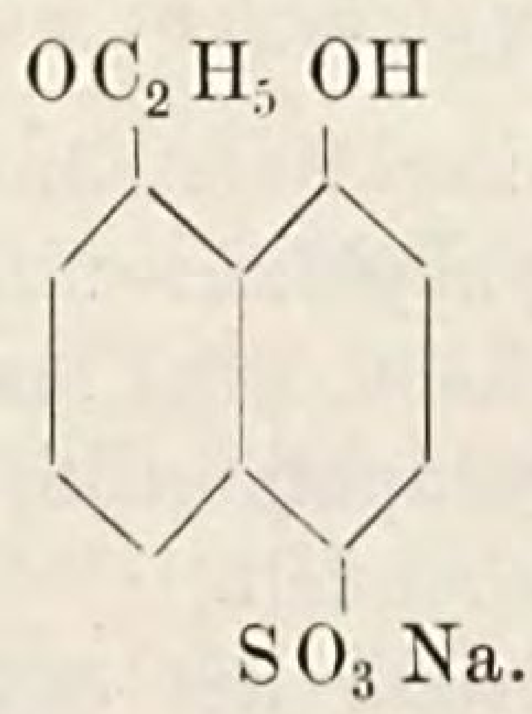
An Stelle des äthylschwefelsauren Salzes kann man auch Aethylhalogene verwenden.

Beispiel II.

2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α-sulfosaures Natrium (saures Salz) und 1 Mol. trockenes Kaliumcarbonat werden in wässeriger Lösung unter Zusatz von 2 Mol. Bromäthyl acht Stunden lang im Salzbade (etwa bei 105°) erhitzt. Alsdann lässt man erkalten, wobei sich eine alkylirte Säure als Alkalisalz in Form farbloser Nadeln abscheidet (Säure I). Aus dem Filtrate dieser Säure erhält man durch Zusatz von Kochsalz das Alkalisalz einer zweiten alkylirten Säure in Form farbloser, leicht löslicher Blättchen (Säure II).

Diesen beiden isomeren Verbindungen kommen folgende Formeln zu:





Man erhält dieselben auch bei Anwendung von Aethylchlorid, Aethyljodid oder von äthylschwefelsauren Salzen.

Ersetzt man in den beiden Beispielen die angewendeten Aethylverbindungen durch die entsprechenden Methylderivate, so gelangt man zum α_1-methoxy-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosauren Natrium und α_1-methoxy-α_4-naphtol-α-monosulfosauren Natrium, welches letztere wie das Aethylderivat in zwei isomeren Formen, einer schwer löslichen (Isomere I) und einer leicht löslichen (Isomere II) auftritt.

Wie bereits oben erwähnt wurde, entstehen bei Benutzung von Benzylchlorid in diesem Verfahren neben den Benzyloxynaphtolsulfosäuren die isomeren Dioxynaphtalinsulfosäurebenzylester, letztere sogar häufig in überwiegender Menge.

In nachfolgendem Beispiele ist die Benzylirung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure beschrieben:

20 kg des sauren Salzes der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden unter Zusatz von 4 kg Kaliumcarbonat in Wasser gelöst und 7 kg Benzylchlorid hinzugefügt. Das Gemisch wird unter gutem Umrühren so lange auf 80 bis 100^0 erwärmt, bis das Benzylchlorid verbraucht ist. Durch Sättigung der Lösung mit Kochsalz fällt das entstandene α_1-monobenzyloxy-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosaure Natron aus, in Lösung bleibt das $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-β_2-sulfosäuremonobenzylester-β_3-sulfosaure Natrium und kann durch Kochen mit einer Lösung von Chlorbaryum als Monobaryumsalz abgeschieden werden, indessen kann auch die Lösung direct zur Farbstoffdarstellung benutzt werden.

Zur Darstellung dieser Benzylester kann man auch, wie oben angegeben, von den sauren Salzen der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren ausgehen.

Die Eigenschaften der bislang dargestellten Vertreter dieser Alkylsubstitutionsproducte von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Die durch Combination der Alkyloxynaphtolsulfosäuren mit Diazoverbindungen entstehenden Farbstoffe sind gelber als die entsprechenden Farbstoffe der nicht alkylirten Dioxynaphtalinsulfosäuren und zeigen den Charakter der Naphtolfarbstoffe.

Die Farbstoffe aus den Benzylestern hingegen sind blauer als die Dioxynaphtalinsulfosäure-Farbstoffe und haben den Charakter der letzteren beibehalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Alkylsubstitutionsproducten der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren, bezw. der Salze dieser Säuren, darin bestehend, dass man die basischen oder neutralen Salze der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren mit Alkylhalogenen oder Alkylsulfaten behandelt.
2. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung von Methyl- oder Aethylhalogenen, methyl- oder äthylschwefelsauren Salzen einerseits und von neutralen oder

	Löslichkeit des normalen Natriumsalzes in Wasser	Farbe und Fluorescenz der alkalischen Lösung	Natriumsalz krystallisirt in	Verhalten zu Eisenchlorid in saurer Lösung	Verhalten zu Chlorkalk in neutraler Lösung
α_1-Methoxy- oder α_1-Aethoxy-α_4-naphtol-α-sulfosäure I.	schwer löslich	farblos mit schwacher grünblauer Fluorescenz	haarfeinen weissen Nadeln	unverändert	gelbe, dann braune Lösung, die beim Ueberschuss von Chlorkalk erst roth, dann farblos wird
α_1-Methoxy- oder α_1-Aethoxy-α_4-naphtol-α-sulfosäure II.	leicht löslich	farblos, äusserst schwach grüne Fluorescenz	weissen Schuppen	unverändert	braunrothe Lösung, die beim Ueberschuss von Chlorkalk erst roth, dann farblos wird
α_1-Methoxy- oder α_1-Aethoxy-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	ziemlich schwer löslich	farblos, schwach blaue Fluorescenz	derbe Nadeln	Grünfärbung	gelbe Färbung, die beim Ueberschuss von Chlorkalk gelb bleibt
α_1-Benzyloxy-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	leicht löslich	gelb, mit grüner Fluorescenz	flachen Nadeln	unverändert	gelbe Färbung, die beim Ueberschuss von Chlorkalk gelb bleibt
$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäurebenzylester-β_3-sulfosäure	sehr leicht löslich	intensiv gelb, mit starker, grüner Fluorescenz	kugeligen Aggregaten. Die Lösung des Salzes erstarrt leicht gelatinös	gelbe bis schmutzig gelbgrüne Färbung	rothe Färbung, die wieder verschwindet. Ein Ueberschuss von Chlorkalk ruft eine bleibende Rothfärbung hervor.

basischen Salzen der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren andererseits zur Darstellung von α_1-Alkyloxy-α_4-naphtolsulfosäuren, bezw. deren Salzen.

3. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Anwendung von Benzylhalogenen oder benzylschwefelsauren Salzen einerseits, der neutralen oder basischen Salze von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren andererseits zur Darstellung von α_1-Benzyloxy-α_4-naphtolsulfosäuren und $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäurebenzylestern.

4. Die Ausführung des durch Anspruch 2. geschützten Verfahrens

unter Benutzung von $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosauren Salzen und von $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosauren Salzen.

5. Die Ausführung des durch Anspruch 3. geschützten Verfahrens unter Anwendung von $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosauren Salzen.

Nr. 74177. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_2$-Acetnaphtylendiamins.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

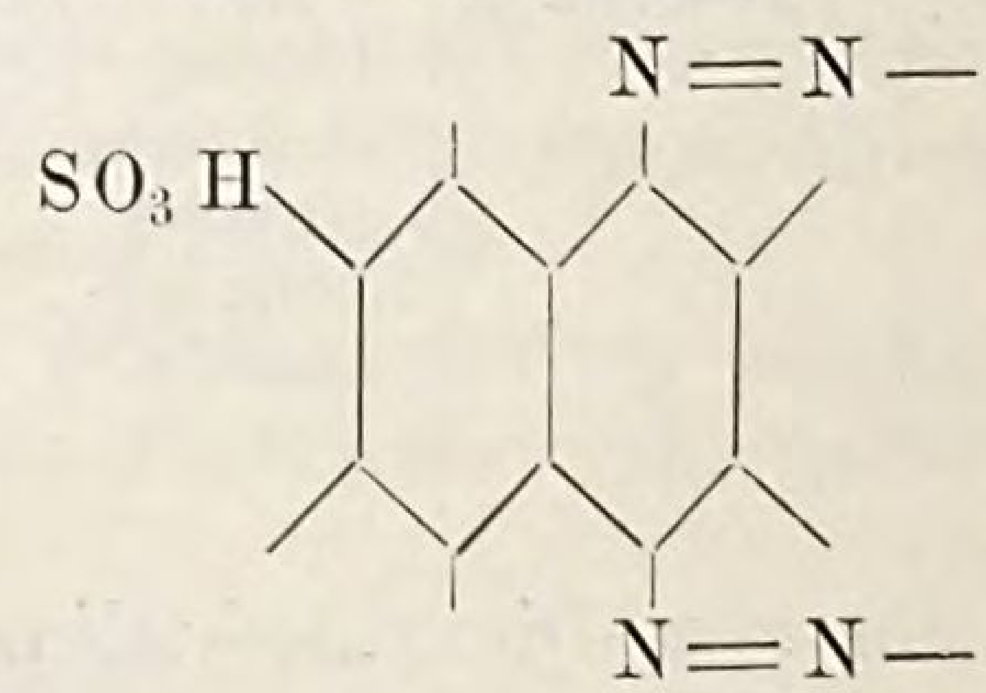
Vom 21. Mai 1893 ab.

Von Nietzki und Zübelen (Ber. **22**, 451) ist die Acetylverbindung der Naphthionsäure nitrirt und dabei eine Nitrosäure erhalten worden, die bei der Reduction die Sulfosäure der Acetverbindung des $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamins ergab.

Es hat sich nun gezeigt, dass, wenn statt der Naphthionsäure die $\alpha_1 \beta_3$- oder $\beta_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure einer analogen Behandlung unterworfen wird, Sulfosäuren der Acetverbindung des $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamins erhalten werden, die im Gegensatz zu der oben erwähnten isomeren Säure von grosser technischer Bedeutung sind.

Dieser Verlauf des Processes war nicht vorauszusehen, da einerseits das α-Acetnaphtalid, wie Lellmann und Remy (Ber. **19**, 798) fanden, beim Nitriren stets ein Gemenge von $\beta_1 \alpha_1$- und $\alpha_1 \alpha_2$-Nitroverbindung giebt, andererseits Clève bei der Nitrirung der Naphtalin-β-sulfosäure regelmässig die Bildung von $\beta_1 \beta_2$-Nitrosäure beobachtete (Ber. **19**, 2179).

Aus der $\alpha_1 \alpha_2$-Acetnaphtylendiamin-β_3- (bezw. -β_4-) sulfosäure lassen sich neue Diazofarbstoffe darstellen, welche den Complex



enthalten und sonach nahe verwandt sind mit denjenigen Diazofarbstoffen, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die sogenannten Clève'schen Säuren, Weiterdiazotiren der so erhaltenen Amidoazoverbindungen und Kupplung mit den gebräuchlichen Azofarbstoffcomponenten entstehen.

Aus der gegebenen Constitutionsformel ist ohne Weiteres ersichtlich, dass die Stellung der einzelnen Gruppen die gleiche bleibt, ob die Sulfogruppe in die β_3- oder ob sie in die β_4-Stellung gesetzt wird. Daher ist es für die technische Darstellung der neuen Säuren gleich-

gültig, ob man von der reinen $\alpha_1\beta_3$- (bezw. $\alpha_1\beta_4$-) Naphtylaminsulfosäure oder dem Gemenge dieser beiden Säuren ausgeht.

Die Acetylirung der $\alpha_1\beta_3$- und $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure gelingt in bekannter Weise, wenn man die trockenen Natronsalze der Säuren längere Zeit mit überschüssigem Eisessig behandelt. Nach dem Abdestilliren des letzteren erhält man die acetylirten Säuren in einer technisch direct brauchbaren Form. Die Nitrirung wird beispielsweise folgendermaassen ausgeführt:

265 kg der gemischten Acetnaphtylaminsulfosäuren werden in 1300 kg Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung 160 kg einer Salpeterschwefelsäure eingetragen, die 43 Proc. HNO_3 enthält. Nach dem Eintragen lässt man kurze Zeit stehen, verdünnt dann mit Eis und Wasser auf 3000 Liter und fällt durch Zusatz von 500 kg Kochsalz die Natronsalze der Nitrosäuren aus. Sie sind in reinem Wasser leicht löslich. Das Salz der $\alpha_1\beta_4$-Säure krystallisirt in Nadeln, dasjenige der $\alpha_1\beta_3$-Säure in rhombischen Tafeln. Charakteristisch für die Nitrosäuren ist ihre leichte Verseifbarkeit mit Mineralsäuren. Die dabei entstehenden $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtylamin-β-sulfosäuren färben Wolle in saurem Bade grünlichgelb, dem Naphtolgelb ähnlich.

Die Reduction der Nitroacetnaphtylaminsulfosäuren geschieht am besten in folgender Weise:

31 kg Nitrosäure werden in eine kochende Mischung von 50 kg Eisenspänen, 100 Liter Wasser und 3 kg 50 proc. Essigsäure nach und nach eingetragen. Sobald die Flüssigkeit entfärbt ist, fällt man das gelöste Eisen mit Soda aus. Man filtrirt und scheidet aus dem Filtrat die $\alpha_1\alpha_2$-Acetnaphtylendiaminsulfosäure durch Zusatz von 20 kg. Salzsäure aus.

Sowohl die $\alpha_1\alpha_2$-Acetnaphtylamin-β_3-sulfosäure als auch die -β_4-sulfosäure sind in Wasser, selbst in der Wärme sehr schwer löslich Sie krystallisiren beide in Nadeln. Charakteristisch sind die durch Behandeln mit salpetriger Säure entstehenden Acetamidodiazonaphtalinsulfosäuren. Dieselben sind gelb gefärbt, sehr schwer löslich in Wasser und reagiren mit besonderer Leichtigkeit mit Aminen und Phenolen, unter Bildung von Farbstoffen, die in der oben angedeuteten Weise, zum Beispiel durch Verseifen und Weiterdiazotiren, wiederum zur Synthese weiterer Farbkörper benutzt werden können.

Die neuen $\alpha_1\alpha_2$-Acetnaphtylendiaminsulfosäuren verbinden sich auch mit Diazo- und Tetrazokörpern.

Durch Abspalten der Sulfogruppe erhält man das bekannte $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_2$-Acetnaphtylendiamins, darin bestehend, dass die Acetylverbindung der $\alpha_1\beta_3$- und $\beta_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure nitrirt, die gebildeten Nitroacetamidosulfo-

säuren in Form ihrer Natron- oder Kalisalze abgeschieden und mit Reductionsmitteln, wie Eisen und Essigsäure behandelt werden.

Nr. 74644. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der im Patente Nr. 40571 beschriebenen α-Naphtolsulfosäure S.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 12. Juli 1892 ab.

Die Naphtylaminsulfosäure S, beschrieben in der Patentschrift Nr. 40571, liefert beim Diazotiren und nachherigen Umkochen das innere Anhydrid der Naphtolsulfosäure S, das sogenannte Naphtosulton (Erdmann, Ann. **247**, 344, und Schultz, Ber. **20**, 3162), welches als ein in Wasser unlöslicher Körper, selbst beim Arbeiten in sehr grosser Verdünnung, quantitativ ausfällt, woraus erst durch längeres Kochen mit Aetzalkalien die Salze der Naphtolsulfosäure S gewonnen werden können.

Das vorliegende Verfahren liefert aus der Naphtylaminsulfosäure S direct dass Ammoniaksalz der Naphtolsulfosäure S.

Die Naphtylaminsulfosäure S zeigt nämlich das eigenthümliche Verhalten, mit Wasser im Autoclaven auf hohe Temperaturen erhitzt, unter Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl in das Ammoniaksalz der Naphtolsulfosäure S überzugehen.

Beispiel: 10 kg α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure S, beschrieben in der Patentschrift Nr. 40571, werden mit 40 kg Wasser im Autoclaven fünf bis acht Stunden auf 180 bis 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und aus dem Filtrat die Naphtolsulfosäure S durch Aussalzen oder Eindampfen gewonnen.

Das Verhältniss der Wassermenge zur Naphtylaminsulfosäure, die Temperatur und die Zeitdauer der Erhitzung können innerhalb weiter Grenzen schwanken.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Naphtolsulfosäure S, beschrieben in der Patentschrift Nr. 40571, darin bestehend, dass man die freie Naphtylaminsulfosäure S, beschrieben in der Patentschrift Nr. 40571, mit Wasser im Autoclaven auf hohe Temperaturen erhitzt.

Nr. 74688. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von β-Naphtylamin, $\beta_1\alpha_1$-Naphtylaminsulfosäure und β-Naphtylsulfaminsäure aus $\beta_1\alpha_1$-Naphtolsulfosäure (β-Naphtylschwefelsäure).

Dr. Georg Tobias in Berlin.

Vom 19. Februar 1893 ab.

Das nachstehende Verfahren beruht vorwiegend auf der Erkenntniss, dass die von Armstrong (Ber. **15**, 1882, 203) und Nietzki

(daselbst S. 505) durch kurze Zeit dauernde Einwirkung von überschüssiger englischer Schwefelsäure auf fein vertheiltes β-Naphtol bei Zimmertemperatur erhaltene Säure — entgegen der bisher unwidersprochen gebliebenen Ansicht ihrer Entdecker — nicht β-Naphtylschwefelsäure, sondern eine β-Naphtolsulfosäure ist, und zwar $\beta_1\alpha_1$-Naphtolsulfosäure.

Es soll deshalb zunächst diese Säure hier genau charakterisirt werden.

Die Darstellung erfolgt am besten nach dem Princip der von Nietzki gegebenen Vorschrift durch Einwirkung von 2 bis $2^1/_2$ Thln. gewöhnlicher 66 er, d. h. 90 bis 92 proc. Schwefelsäure auf 1 Thl. mehlfeines β-Naphtol. Bei diesen Mengenverhältnissen und kurzer Reactionsdauer wird jedoch das Naphtol nur dann vollständig sulfirt, wenn die Temperatur durch die Erstarrungs- und Reactionswärme auf etwa 40° C. steigt und etwa zehn Minuten auf dieser Temperatur erhalten wird. Die Vollendung der Sulfirung bei einer erheblich niedrigeren Temperatur gemäss den Verfahren der Patente Nr. 33857 und 36491, bei welchen die in Rede stehende Säure nur Durchgangsproduct ist, empfiehlt sich nicht zur Darstellung dieser Säure selbst. Je niedriger die Temperatur, bei welcher die Sulfirung sich vollzieht, um so langsamer verläuft sie, selbst bei erheblich grösserem Ueberschuss von Schwefelsäure und obwohl sich das Naphtol leicht als solches in der überschüssigen Schwefelsäure löst. Während dieser längeren Zeit wirkt die stark überschüssige concentrirte Schwefelsäure schnell umlagernd auf die in Lösung befindliche sogn. β-Naphtylschwefelsäure, und man findet deshalb in einer vollständig bei niederer Temperatur hergestellten β-Naphtolsulfosäure neben erheblichen Mengen Schäffer'scher mehr Bayer'sche Säure als unveränderte β-Naphtylschwefelsäure. Die Anwendung stärkerer Schwefelsäure vermehrt nur die bei längerer Sulfirungsdauer ohnedies in erheblicher Menge entstehenden Disulfosäuren.

Wenn demnach auch sowohl oberhalb wie unterhalb der angeführten Temperatur noch beträchtliche Mengen der in Rede stehenden Säure gebildet werden, so ist doch die günstigste Bedingung, unter welcher sie in überwiegender Menge entsteht, die kurze Zeit dauernde Einwirkung von 2 bis $2^1/_2$ Thln. gewöhnlicher 66 er Schwefelsäure auf 1 Thl. fein vertheiltes β-Naphtol bei 35 bis 45° C. Der richtige Verlauf der Sulfirung ist übrigens schon äusserlich an dem völligen Erstarren der Rohsäure zu erkennen.

Das Natriumsalz kann ausser auf die von Nietzki angegebene Weise auch durch Aussalzen oder partielle Neutralisation der mit Wasser mässig verdünnten Rohsäure gewonnen werden. Um jedoch auch die Salze der nebenbei in untergeordneter Menge entstehenden Säuren, insbesondere dasjenige der Bayer'schen Säure zu gewinnen, stellt man am besten zunächst das Kalksalz dar. Soll das Natriumsalz der β-Naphtylschwefelsäure schliesslich durch Aussalzen seiner

concentrirten Lösung gewonnen werden, so ist aus den unten ersichtlichen Gründen bei der Darstellung des Kalksalzes ein Ueberschuss von Kalkhydrat zu vermeiden und die Neutralisation am besten mit Calciumcarbonat zu beenden. Durch die zur Darstellung des Kalksalzes erforderliche stärkere Verdünnung der Rohsäure gelangt auch etwa nicht in Reaction getretenes Naphtol zur Abscheidung, das sonst in der concentrirten Lösung der Rohsäure sowohl, als auch des Natriumsalzes gelöst bleibt und dann beim Aussalzen sich dem letzteren beimengt, ohne übrigens in diesem Falle die Krystallisation völlig zu verhindern. Das etwa unverändert abgeschiedene Naphtol kann nach dem Auswaschen und Trocknen bei gelinder Wärme in den Process zurückkehren. Sehr zweckmässig kann man die β-Naphtylschwefelsäure auch nach Ausfällung der Schwefelsäure direct aus der verdünnten Rohsäure in Form des unten beschriebenen sehr schwer löslichen basischen Baryumsalzes gewinnen. Die Hauptmenge desselben scheidet sich sofort ab, ein geringerer, von den Salzen der Isomeren in Lösung gehaltener Antheil während des Eindampfens.

Das reine Natriumsalz bedarf weder in Lösung noch in fester Form der Gegenwart von Natriumcarbonat, um in der Wärme beständig zu sein. Verdünnte Lösungen desselben können sogar ohne jede Zersetzung längere Zeit über freiem Feuer gekocht werden. Die Spaltung tritt nur allmählich ein beim Kochen der angesäuerten concentrirten Lösung des Salzes, schnell bei Gegenwart von viel überschüssiger concentrirter Mineralsäure. Auch die genügend verdünnte Lösung der freien Säure selbst kann bei Gegenwart erheblicher Mengen Mineralsäure ohne Zersetzung gekocht werden, wie auch aus der unten angegebenen Bildungsweise der Säure hervorgeht.

In 75 bis 80 proc. Weingeist ist das Natriumsalz auch in der Kälte leicht löslich, aus 90 bis 95 proc., in welchem es in der Wärme noch ziemlich löslich ist, krystallisirt es in wohlausgebildeten Blättern.

Das Kaliumsalz wird durch Zusatz der äquivalenten Menge Chlorkalium zu der nicht zu verdünnten heissen Lösung des reinen Natrium-, Calcium- oder Baryumsalzes beim Erkalten in weissen, glänzenden, wasserfreien Blättchen erhalten, die in kaltem Wasser erheblich schwerer löslich sind als das Natriumsalz. Bei 100° und weit darüber hinaus ist es genau so beständig wie das Natriumsalz.

Löst man das Natriumsalz mit dem gleichen Gewicht Chlorammonium in 2 bis 3 Thln. Wasser in der Wärme, so erhält man beim Erkalten das Ammoniumsalz in Krystallblättern.

Zersetzlich sind, wie bereits aus den Angaben Nietzki's zu entnehmen, das sehr leicht lösliche Calcium- und Bariumsalz. Die Zersetzung in Sulfat, Schwefelsäure und Naphtol, welche letzteren beiden dann partiell wieder zu Sulfosäuren werden können, tritt ein, wenn die Salze auf dem siedenden Wasserbade nahezu zur Trockne eingedampft

sind. Bei gelinder Wärme können auch sie unzersetzt in trockenem Zustande erhalten werden.

Das Baryumsalz krystallisirt aus Weingeist in glänzenden Blättern, welche auf das Doppelmolecül 2 Mol. Krystallalkohol enthalten. Bei 100° verwandeln sich diese Krystalle in eine rothbraune halbgeschmolzene Masse, die neben Baryumsulfat und Schwefelsäure hauptsächlich β-Naphtoläthyläther enthält.

Die thatsächlich bestehende relativ leichte Spaltbarkeit der hier besprochenen Säure beruht lediglich auf der Stellung ihrer Sulfo- zur Phenolgruppe. Die von Nietzki weiter angeführten Reactionen sind nicht typisch für ätherschwefelsaure Salze, beweisen vielmehr nur die beim Calcium- und Baryumsalz schon bei 100° sich zeigende leichte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe auch in Salzform und die bekannte leichte Aetherificirbarkeit des freien β-Naphtols.

Die Constitution der obigen Säure ergiebt sich aus folgenden Thatsachen.

Die neutralen Lösungen ihrer Salze geben mit Eisenchlorid eine intensiv indigoblaue Färbung. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist aber die erste Bedingung für den Eintritt der Eisenchloridreaction das Vorhandensein einer intacten Phenolgruppe.

Die heisse Lösung des Natriumsalzes in 4 bis 5 Thln. 75 bis 80 proc. Weingeist (aus welcher etwas im Rohsalz enthaltenes Schäffer'sches Salz Dinatriumsalz fractionirt gefällt und durch Filtriren bei gewöhnlicher Temperatur vorher entfernt worden ist) erstarrt auf Zusatz der äquivalenten Mengen alkoholischen Natrons oder concentrirter Natronlauge sofort zur blättrigen Krystallmasse.

Das so erhaltene Salz entspricht seiner Zusammensetzung nach der Formel $C_{10}H_6(ONa)SO_3Na + 2C_2H_6O$; es bietet nach dem Absaugen und Nachwaschen mit etwas Weingeist das reinste Ausgangsmaterial für Untersuchungszwecke. An der Luft ist es nicht zerfliesslich, sondern verwittert allmählich, indem es unter Kohlensäureanziehung und Verlust von Alkohol in das Mononatriumsalz übergeht. Im Wasser ist es sehr leicht löslich und wird daraus durch Kochsalz schleimig gefällt, krystallisirt dagegen aus heisser, mässig concentrirter Natronlauge in wasserfreien Blättern.

Die verdünnte Lösung des reinen Dinatriumsalzes zeigt keine Fluorescenz. Da sowohl β-Naphtol selbst, sowie alle anderen bekannten β-Naphtolmono- und -disulfosäuren in natronalkalischer oder ammoniakalischer Lösung in verschiedenen für die betreffende Substanz charakteristischen Nüancen fluoresciren, so bietet sich in dem abweichenden Verhalten der in Rede stehenden Säure eine scharfe Prüfung ihrer Salze auf Reinheit. Speciell die stets, je nach der Sulfirungstemperatur und -dauer, in mehr oder weniger erheblicher Menge neben ihr entstehende Bayer'sche Säure unterscheidet sich von ihr ausser

durch die bekannten sonstigen Eigenschaften durch die intensiv rein blaue Fluorescenz der verdünnten alkalischen Lösung.

In Bezug auf Beständigkeit übertrifft das Dinatriumsalz das Mononatriumsalz noch ganz bedeutend; es wird selbst beim Schmelzen mit mehreren Theilen Natronhydrat nur langsam angegriffen.

Das Dikaliumsalz erhält man aus Weingeist in glänzenden, an der Luft zerfliesslichen dünnen Blättern.

Aus einer selbst ziemlich stark verdünnten heissen Lösung des Dinatriumsalzes fällt Chlorbaryum sofort einen krystallinischen Niederschlag des entsprechenden sehr schwer löslichen Baryumsalzes, das, wie oben bemerkt, zur Abscheidung der Säure, ferner auch zur Darstellung anderer Salze derselben Säure dienen kann.

Frisch dargestellte, noch feuchte Diazobenzol-p-sulfosäure bildet in concentrirter sodaalkalischer Lösung des Mononatriumsalzes unter Abspaltung der Sulfogruppe das gewöhnliche β-Naphtolorange. Man kann daraus schliessen, dass in der vorliegenden β-Naphtolsulfosäure die Sulfogruppe dieselbe Stellung einnimmt, wie die Azogruppe im β-Naphtolorange, d. h. die Stellung α_1.

Sucht man diese β-Naphtol-α-o-sulfosäure in der für die Isomeren üblichen Art in die entsprechende β-Naphtylaminsulfosäure überzuführen, indem man das Natriumsalz mit dem gleichen Gewicht starken wässrigen Ammoniaks im Druckkessel erhitzt, so findet die Umsetzung erst bei längerem Erhitzen auf 220 bis 230° C. statt. Als Hauptproduct entsteht dabei β-Naphtylamin, und neben schwefligsaurem Ammoniak und gefärbten Zersetzungsproducten werden nur etwa 20 Proc. eines schwer zu reinigenden β-naphtylaminsulfosauren Salzes gebildet. Bei Anwendung von 4 bis 5 Thln. 15 bis 20 proc. Ammoniak auf 1 Thl. naphtolsulfosaures Salz entsteht dagegen bei derselben Operationsdauer und Temperatur nur sehr wenig β-Naphtylamin und als Hauptproduct und in viel grösserer Reinheit das Salz der erwarteten β-Naphtylaminsulfosäure.

Durch längeres Erhitzen oder besser durch Steigerung der Temperatur lässt sich auch bei diesen Mengenverhältnissen vorwiegend oder ausschliesslich β-Naphtylamin erhalten, welches dann ebenfalls viel reiner ist, als das in concentrirter Lösung entstandene.

Gegenwart von Chlorammonium begünstigt in bekannter Weise auch hier die Einwirkung des Ammoniaks, so dass die obigen Umsetzungen bei einer um 15 bis 20° niedrigeren Temperatur vor sich gehen und in kürzerer Zeit vollständig werden.

Das Natriumsalz der so erhaltenen β-Naphtylaminsulfosäure ist leicht löslich in Wasser, wird aber durch Zusatz von Kochsalz zu heissen, nicht zu verdünnten Lösungen beim Erkalten vollständig in Blättern von nahezu rhombischer Form ausgefällt, die ebenso wie die aus 60 bis 70 proc. Weingeist erhaltenen 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie erst über 100° verlieren. Die verdünnte Lösung des

mehrfach aus Weingeist umkrystallisirten Salzes zeigt keine Fluorescenz.

Die freie β-Naphtylaminsulfosäure wird auf Zusatz von Salzsäure zu heissen Lösungen ihrer Salze in wasserfreien Krystallblättern gefällt, aus verdünnten Lösungen scheidet sie sich auch in wasserhaltigen starken Nadeln ab, die an der Luft verwittern. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Die aus ihr erhaltene Diazosulfosäure bildet ein rein gelbes, krystallinisches, schwer lösliches Pulver. Kocht man sie mit reichlichen Mengen 5 proc. Schwefelsäure bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so resultirt — ohne jede Abspaltung von β-Naphtol — eine nur wenig gefärbte Lösung. Beim Sättigen mit Kochsalz fällt ein krystallinisches Salz aus, welches alle Eigenschaften des oben beschriebenen Mononatriumsalzes der $\beta_1\alpha_1$-Naphtolsulfosäure zeigt, ein Beweis dafür, dass bei der Ueberführung letzterer Säure in β-Naphtylaminsulfosäure eine Umlagerung der Sulfogruppe nicht stattgefunden hat.

Eine weitere directe Bestätigung der oben angenommenen Constitution beider Säuren liegt in der Thatsache, dass sich die obige Diazosäure nach bekannter Methode in das in rhombischen Tafeln krystallisirende, bei 34,5^0 schmelzende $\beta_1\alpha_1$-Dichlornaphtalin überführen lässt.

Die freie $\beta_1\alpha_1$-Naphtylaminsulfosäure bleibt bei längerer Einwirkung von höheren Temperaturen bis 250^0 unverändert. Erhitzt man dagegen ihre trockenen Salze, z. B. das Natrium- oder Ammoniumsalz, in einer völlig trockenen, möglichst sauerstofffreien Atmosphäre längere Zeit auf etwa 230^0, so erleiden dieselben eine moleculare Umlagerung.

Die entstandenen neuen Salze lösen sich ohne wesentlichen Rückstand in Wasser und werden durch Kochsalz aus der Lösung gefällt. Auf Zusatz von Salzsäure zur kalten verdünnten Lösung fällt nicht wie bei den unveränderten Salzen die β_1-Naphtylaminsulfosäure sofort krystallinisch aus, sondern die Lösung bleibt klar. Neutrale und alkalische Lösungen der Salze können, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden; in stark mit Salzsäure angesäuerter Lösung dagegen tritt, namentlich beim Erwärmen, Spaltung in β-Naphtylamin und Schwefelsäure bezw. Bisulfat ein. Setzt man zur kalten verdünnten Lösung dieser Salze Salzsäure und Natriumnitrit, so entsteht vorübergehend ein Niederschlag, bald darauf jedoch eine klare gelbe Lösung, in der Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag erzeugt; diese Lösung verhält sich wie die eines β-Diazonaphtalinsalzes.

Da bisher ein derartig leichter Zerfall auch bei o-Amidosulfosäuren noch nicht beobachtet wurde, wie dies ja auch aus den Eigenschaften der obigen $\beta_1\alpha_1$-Naphtylaminsulfosäure erhellt, so ist man zu der Annahme genöthigt, dass hier die Salze der von M. Traube (Ber. 24, 1891, 363) in Form des Ammoniumsalzes dargestellten β-Naphtylsulfaminsäure vorliegen.

Die so erhaltenen β-naphtylsulfaminsauren Salze können an Stelle von β-Naphtylaminsalzen, z. B. zur Erzeugung unlöslicher Farbstoffe auf der Faser und ebenso wie die $\beta_1\alpha_1$-Naphtylaminsulfosäure an Stelle von β-Naphtylamin zur Darstellung von β-Naphtylaminsulfosäuren mittelst Schwefelsäure Verwendung finden.

Das aus der $\beta_1\alpha_1$-Naphtolsulfosäure durch Erhitzen mit dem mehrfachen Gewicht Ammoniak erhaltene β-Naphtylamin hat vor dem aus β-Naphtol direct dargestellten den Vorzug grösserer Reinheit, d. h. frei zu sein von Dinaphtylamin und unverändertem Naphtol. Es erklärt sich dies daraus, dass das β-Naphtylamin hier nicht etwa aus abgespaltetem Naphtol entsteht. Eine solche Abspaltung wird vollständig dadurch verhindert, dass Ammoniak im Ueberschuss mit naphtolsulfosauren Salzen ebenfalls basische Salze liefert, die bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak unter Druck in der Wärme nicht gespalten werden, sondern dabei allmählich unter Wasserabspaltung in β-naphtylaminsulfosaure Salze übergehen. Das hier gebildete β-Naphtylamin entstammt also ausschliesslich der Hydrolyse des β-naphtylsulfaminsauren Salzes, das wiederum der molecularen Umlagerung zuvor gebildeten β-naphtylaminsulfosauren Salzes seine Entstehung verdankt.

Beispiele: a) Zur Darstellung von $\beta_1\alpha_1$-Naphtylaminsulfosäure werden 50 kg $\beta_1\alpha_1$-naphtolsulfosaures Natrium mit 200 bis 250 kg 15- bis 20 proc. Ammoniak 20 Stunden im Druckkessel auf 220 bis 230° C. erhitzt. Nach dem Austreiben des Ammoniaks und dem Wiedererkalten wird vom mitentstandenen β-Naphtylamin filtrirt und die β-Naphtylaminsulfosäure durch Salzsäure oder aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung durch Kochsalz als Natriumsalz abgeschieden. Etwa noch vorhandenes naphtolsulfosaures Salz bleibt in der Mutterlauge und kann durch weiteren Zusatz von Kochsalz oder auch schon von der Naphtylaminsulfosäure als basisches Baryumsalz abgeschieden werden.

Oder man rührt 50 kg gemahlenes $\beta_1\alpha_1$-naphtolsulfosaures Natrium mit einer Lösung von 30 kg Chlorammonium in 200 bis 250 kg 15 proc. Ammoniak an und erhitzt dann 10 bis 12 Stunden im Druckkessel auf 200 bis 210°.

b) Zur Darstellung von β-Naphtylamin erhitzt man dieselben Ansätze von vornherein 20° höher und verwendet das nach dem Abtreiben des Ammoniaks und Erkalten theils in Krystallblättern, theils in geschmolzenen krystallinischen Kuchen abgeschiedene β-Naphtylamin je nach dem Zweck, zu welchem es dienen soll, direct, nach dem Trocknen und Mahlen oder nach vorheriger Destillation. Das Filtrat wird zur Gewinnung event. darin noch vorhandener β-Naphtylaminsulfosäure nach a) verarbeitet.

c) Für die Gewinnung von β-naphtylsulfaminsaurem Natrium erhitzt man das zuvor gut getrocknete Natriumsalz der nach a) erhaltenen Naphtylaminsulfosäure in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kessel, der in einem Heizbade liegt, so lange auf 200 bis 230°, bis die

kalte verdünnte Lösung einer Probe auf Zusatz von Salzsäure keine β-Naphtylaminsulfosäure und auch beim Nachfügen von Natriumnitrit keine Diazosulfosäure mehr abscheidet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von β-Naphtylamin und $\beta_1\alpha_1$-Naphtylaminsulfosäure, darin bestehend, dass man $\beta_1\alpha_1$-Naphtolsulfosäure (β-Naphtylschwefelsäure) bezw. deren Salze mit wässeriger Ammoniaklösung in Druckgefässen erhitzt.
2. Ueberführung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren dargestellten $\beta_1\alpha_1$-Naphtylaminsulfosäure in β-naphtylsulfaminsaure Salze durch Erhitzen der trockenen Salze der ersteren.

Nr. 74744. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtoldisulfosäuren aus α-Chlornaphtalindisulfosäuren.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 22. Januar 1893 ab.

Ueber das Verhalten der α-Chlornaphtalindisulfosäuren gegen Alkalien bei höherer Temperatur ist bislang nichts bekannt geworden.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Disulfosäuren des α-Chlornaphtalins durch Erhitzen mit concentrirten wässerigen Lösungen der fixen Alkalien in α-Naphtoldisulfosäuren überführen lassen. Das Wesen der Erfindung ist demnach in der Anwendung der Alkalischmelze zum Ersatze des Chlors in den Disulfosäuren des α-Chlornaphtalins durch die Hydroxylgruppe zu erblicken.

Das neue Verfahren zur Darstellung der α-Naphtoldisulfosäuren wird durch folgende Beispiele gekennzeichnet:

I.

Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtoldisulfosäure aus derjenigen α-Chlornaphtalindisulfosäure, die durch Sulfurirung von α-Chlornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure unter 60^0 entsteht.

Die als Ausgangsmaterial dienende α-Chlornaphtalindisulfosäure wird gewonnen, indem man zunächst 100 Thle. α-Chlornaphtalin bei 10 bis 15^0 langsam in 260 Thle. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3-Gehalt einlaufen lässt; nach vier bis fünf Stunden giebt man langsam 75 Thle. rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. SO_3-Gehalt hinzu, indem man dafür sorgt, dass die Temperatur der Masse nicht über 20^0 steigt. Nach 24 Stunden wird die Sulfurirungsmasse in bekannter Weise auf das Natriumsalz der Chlornaphtalindisulfosäure verarbeitet. Die Alkalisalze dieser Disulfosäure sind in Wasser sehr leicht löslich, weniger löslich ist das Baryumsalz.

100 kg α-chlornaphtalindisulfosaures Natrium werden mit 450 kg Natronlauge von 35° B. fünf Stunden auf 200 bis 210° erhitzt; nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene α-naphtoldisulfosaure Natrium abfiltrirt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es gereinigt. Die neutralen Natrium- und Baryumsalze krystallisiren mit 4 Mol. Wasser:

$$C_{10}H_5OH(SO_3Na)_2, 4H_2O \text{ und } C_{10}H_5OH[SO_3]_2Ba, 4H_2O;$$

die wässerige Lösung des Natriumsalzes wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Salpetrige Säure führt die Naphtoldisulfosäure in eine Nitrosoverbindung über, die in gelben Blättchen krystallisirt.

Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Naphtolgelb S.

II.

Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtoldisulfosäure aus derjenigen α-Chlornaphtalindisulfosäure, die durch Sulfurirung von Chlornaphtalinmonosulfosäure ($Cl.SO_3H = \alpha_1\alpha_2$) bei niedriger Temperatur entsteht.

Zur Herstellung der α-Chlornaphtalindisulfosäure werden 100 Thle. wasserfreies chlornaphtalinsulfosaures Natrium unter gutem Rühren bei 10 bis 15° in 300 Thle. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3-Gehalt eingetragen. Nach 24 Stunden wird die Sulfurirungsmasse in bekannter Weise auf das chlornaphtalindisulfosaure Natrium verarbeitet. Das Schmelzverfahren ist dasselbe, wie unter I. beschrieben.

Die Naphtoldisulfosäure zeigt dieselben Reactionen wie die unter I. näher gekennzeichnete Säure.

Aus dem Verhalten der nach I. und II. gewonnenen α-Naphtoldisulfosäure ergiebt sich, dass man es hier mit einer der Dahl'schen α-Naphtoldisulfosäuren zu thun hat, und zwar entweder mit der Säure II. oder III. (s. Täuber, die Sulfosäuren der beiden Naphtylamine und der beiden Naphtole, S. 23).

Da nun nach Armstrong beim Sulfuriren der $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure mit der theoretischen Menge einer 20 proc. rauchenden Schwefelsäure bei 100° die $\alpha_1\alpha_2\beta_4$-Chlornaphtalindisulfosäure entsteht (Ber. 1891, R. 709), so ist die nach dem neuen Verfahren dargestellte Säure wohl die α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure.

III.

Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtoldisulfosäure aus derjenigen α-Chlornaphtalindisulfosäure, die durch Sulfurirung von α-Chlornaphtalin mit 66° Schwefelsäure bei 180 bis 190° entsteht.

Die beim Erhitzen von α-Chlornaphtalin mit 6 Thln. 66° Schwefelsäure auf 180° entstehende Disulfosäure ist nicht einheitlich, denn es können aus ihr zwei Baryumsalze von verschiedener Löslichkeit in Wasser erhalten werden. Die Alkalischmelze der rohen α-Chlornaphtalindisulfosäure wird nach Beispiel I. ausgeführt.

Die erhaltene rohe Chlornaphtalindisulfosäure besteht aus einem Gemisch isomerer Verbindungen, von welchen zwei mit grosser Wahrscheinlichkeit die $\alpha_1 \alpha_2 \beta_4$- und $\alpha_1 \beta_1 \beta_4$-Verbindungen sind. Die Eigenschaften dieser Säuren im Vergleich zu den bekannten α-Naphtoldisulfosäuren finden sich in der Tabelle auf folgender Seite.

Die nach dem neuen Verfahren dargestellten α-Naphtoldisulfosäuren können zur Darstellung von Azofarbstoffen, Naphtolgelb S etc. Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtoldisulfosäuren durch Erhitzen von α-Chlornaphtalindisulfosäuren mit wässerigen Lösungen von Alkalien auf 200 bis 210°.
2. Als besondere Ausführungsformen des unter I. beschriebenen Verfahrens:
 a) die Darstellung einer α-Naphtoldisulfosäure, darin bestehend, dass man diejenige α-Chlornaphtalindisulfosäure, welche entweder durch Sulfurirung von α-Chlornaphtalin unter 60° oder durch Sulfurirung von $\alpha_1 \alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure bei Wasserbadtemperatur entsteht, nach der unter Anspruch 1. gekennzeichneten Art und Weise mit Alkalien erhitzt;
 b) die Darstellung einer nicht einheitlichen α-Naphtoldisulfosäure, darin bestehend, dass man das Gemisch von α-Chlornaphtalindisulfosäuren, welches beim Sulfuriren von α-Chlornaphtalin bei 180 bis 190° gebildet wird, nach der im 1. Anspruch angegebenen Weise mit Alkalien erhitzt.

Nr. 74782. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin.

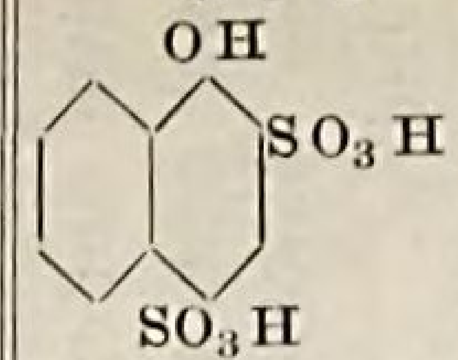
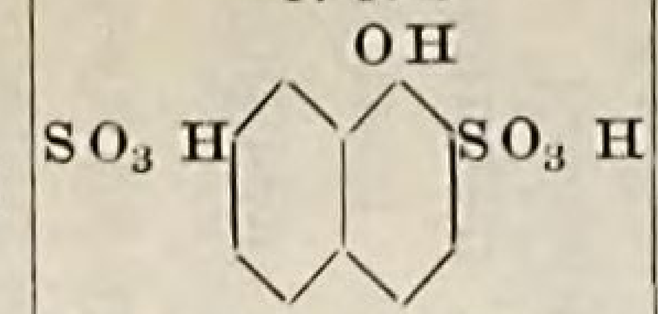
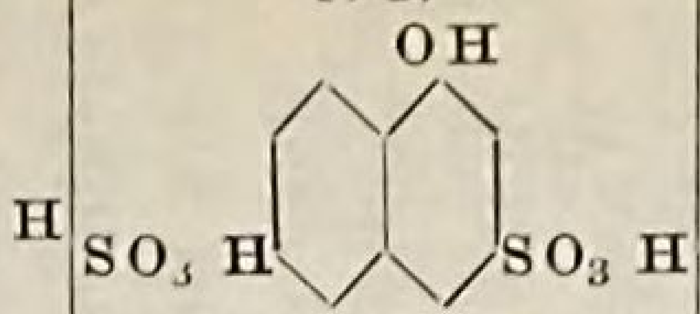
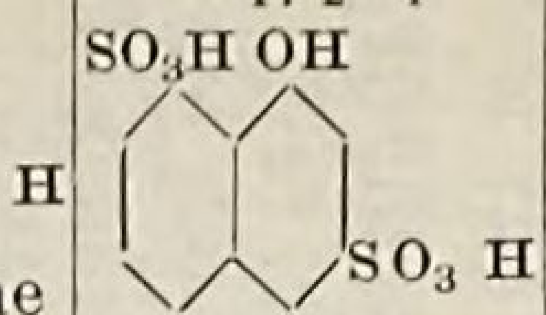
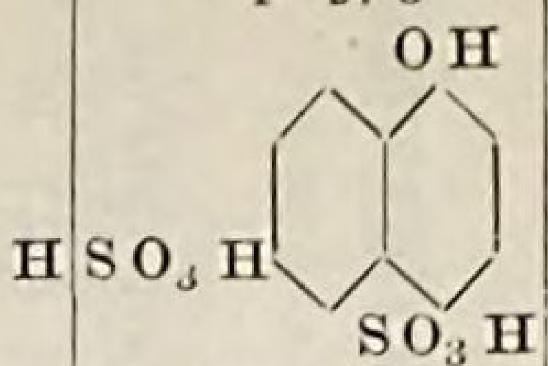
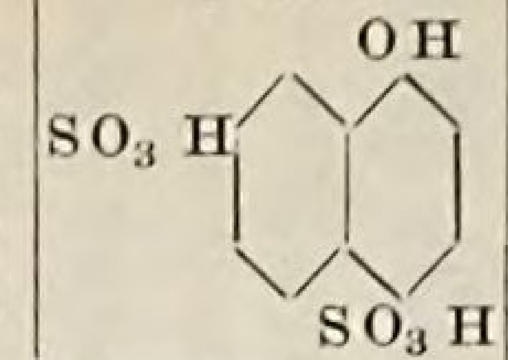
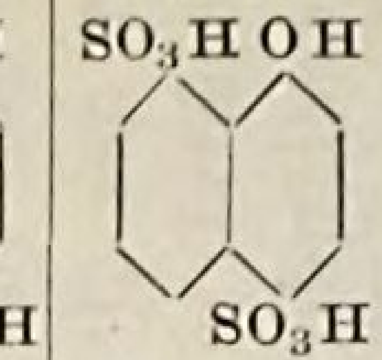
Dahl und Co. in Barmen.

Vom 22. September 1892 ab.

In den Ber. **14**, 2654, beschreibt Ruhemann ein Einwirkungsproduct des β-Naphtols auf m-Phenylendiamin, welches er als ein β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin anspricht. Dieses β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin Ruhemann's zeigte bei Vergleichung mit dem von Rueff, Ber. **22**, 1080, beschriebenen Dinaphtyl-p-phenylendiamin, insbesondere bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, Eigenschaften, welche seine Natur als zweifach naphtylsubstituirtes Diamin in Frage stellten.

In der That stellte sich bei genauerer Untersuchung der Reactionen, welche beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit β-Naphtol vor sich gehen, heraus, dass der von Ruhemann beschriebene Körper ein Mononaphtyl-m-phenylendiamin ist und dass ein Dinaphtyl-m-phenylen-

Tabellarische Zusammenstellung des Verhaltens der α-Naphtoldisulfosäuren gegen einige Reagentien.

Verhalten der Naphtoldisulfosäuren gegen:	$\alpha_1 \beta_1 \alpha_2$  Ber. 22, 999	$\alpha_1 \beta_1 \beta_4$  Patente Nr. 20716 und 32291, Ber. 22, 996	$\alpha_1 \beta_2 \beta_3$  Wahrscheinliche Constitution der Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 38281	$\alpha_1 \beta_2 \alpha_4$  Patent Nr. 45776, Ber. 22, 3330	$\alpha_1 \alpha_2 \beta_3$  Patent Nr. 41957	$\alpha_1 \alpha_2 \beta_4$  Patent Nr. 41957 und das vorliegende Patent	$\alpha_1 \alpha_2 \alpha_4$  Patent Nr. 40571 Ber. 22, 3090	Säuren aus bei 70 bis 190° sulfurirtem α-Chlornaphtalin I. Wahrscheinlich $\alpha_1 \alpha_2 \beta_4$ nach dem vorliegenden Patente	II. Wahrscheinlich $\alpha_1 \beta_1 \beta_4$
Diazoverbindungen	Keine Azofarbstoffe	Säureempfindliche Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	—	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säureempfindl.-Azofarbstoffe
Salpetrige Säure	Keine Nitrosoverbindung	Nitrosoverbindung	—	—	—	Nitrosoverbindung	—	Nitrosoverbindung	Nitrosoverbindung
Salpetersäure	Glatt Dinitronaphtol	—	—	Wird oxydirt	Liefert einen gelben, durch KOH fällbaren Farbstoff	Naphtolgelb S	Brillantgelb	Liefert einen gelben, schwer löslichen Farbstoff	Liefert einen gelben, leicht löslichen Farbstoff
Eisenchlorid	—	—	Blaue Färbung	Tiefblaue Färbung	—	Blaue Färbung	Blaue Färbung	Blaue Färbung	Vorübergehend blaue Färbung, dann missfarbig bräunlich werdend

diamin in wesentlicher Menge erst bei höherer Temperatur entsteht. Erhitzt man m-Phenylendiamin oder dessen salzsaures Salz mit überschüssigem β-Naphtol auf eine Temperatur von ca. 260°, bis keine Wasser- oder Salzsäureentwicklung mehr bemerkbar ist, so erhält man ein Reactionsproduct, aus welchem nach Entfernung des überschüssigen Naphtols und etwa nicht in Reaction getretenen m-Phenylendiamins zwei Körper isolirt werden können:

1. der von Ruhemann beschriebene, bei 126° schmelzende, das Mononaphtyl-m-phenylendiamin,

2. ein bei 191° schmelzender Körper, der sich als Dinaphtyl-m-phenylendiamin erwies.

Das Dinaphtyl-m-phenylendiamin ist in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, Ligroin, Chloroform beinahe unlöslich, etwas leichter löslich in den genannten heissen Lösungsmitteln. Sehr leicht löst sich dasselbe in heissem Anilin und Aceton und kann daraus schön krystallisirt in Nadeln erhalten werden. In kalter und heisser Salzsäure ist es im Gegensatz zum Mononaphtyl-m-phenylendiamin unlöslich. Bei der Einwirkung von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure lässt es sich ebenso wie das Mononaphtyl-m-phenylendiamin in Sulfosäuren überführen.

Beispiel I.

10,8 kg m-Phenylendiamin und 32 kg β-Naphtol werden in einem gusseisernen Rührkessel ca. 18 bis 24 Stunden lang auf 260 bis 280° erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht. Es ist vortheilhaft, die Temperatur am Schluss bis auf 300° zu steigern. Die erhaltene Schmelze wird noch heiss in verdünnte Natronlauge eingetragen und hierdurch von überschüssigem Naphtol befreit, der feste Rückstand fein gemahlen, mit 90 proc. Spiritus extrahirt und das rückständige Dinaphtyl-m-phenylendiamin getrocknet.

Das so erhaltene technische Product stellt ein grauweisses krystallinisches Pulver von nahezu chemischer Reinheit dar.

Beispiel II.

18 kg salzsaures m-Phenylendiamin werden in feinst gepulvertem Zustande in 35 kg auf ca. 280° erhitztes β-Naphtol rasch eingetragen. Unter stürmischer Salzsäureentwicklung ist unter Einhaltung obiger Temperatur der Process in circa einer Stunde vollendet. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht wie oben.

Anstatt durch Extraction mit Alkohol lässt sich die Trennung des Mono- und Dinaphtyl-m-phenylendiamins auch durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, worin das Mononaphtyl-m-phenylendiamin löslich ist, bewerkstelligen.

Es ist nicht unbedingt erforderlich, die obigen Verhältnisse und Temperaturen genau einzuhalten, indessen empfiehlt sich eine hohe

Temperatur bei beiden Darstellungsmethoden und ein dadurch herbeigeführter rascher Verlauf der Reaction für die Erzielung einer guten Ausbeute an Dinaphtyl-m-phenylendiamin.

Das Dinaphtyl-m-phenylendiamin soll zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin, darin bestehend, dass m-Phenylendiamin oder dessen salzsaures Salz nach dem Verfahren des Patents Nr. 14612 mit β-Naphtol auf Temperaturen von 250 bis 300° erhitzt werden.

Nr. 74879. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol aus α-Naphtylamin.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 12. Juli 1892 ab.

Das technische α-Naphtol des Handels enthält immer grössere oder geringere Mengen von β-Naphtol. Trotz vieler Versuche ist es bisher nicht gelungen, diesen β-Naphtolgehalt auf einfache und billige Weise zu entfernen. Die Lösung dieser Frage ist nun auf einfache Weise erreicht worden, indem als Ausgangsmaterial nicht wie bisher die α-Sulfosäure des Naphtalins, sondern α-Naphtylamin benutzt wurde, an welchem die neue Eigenschaft entdeckt wurde, durch Erhitzen seiner Salze mit Wasser im Autoclaven auf höhere Temperatur unter Ammoniakabspaltung glatt in α-Naphtol verwandelt zu werden.

Erhitzt man α-Naphtylamin selbst mit Wasser unter Druck auf 180 bis 200°, so wird ersteres nicht in Ammoniak und α-Naphtol umgewandelt. Die Annahme von Hantzsch (Ber. **13**, 1348) ist also unzutreffend.

Beispiele: a) 40 kg schwefelsaures α-Naphtylamin werden mit 200 kg Wasser aufgeschlämmt und eine halbe bis vier Stunden im Autoclaven auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das α-Naphtol als fester Kuchen am Boden des Gefässes abgeschieden. Zur Entfernung geringer, höher siedender Nebenproducte wird das α-Naphtol der Destillation unterworfen.

b) Statt des schwefelsauren α-Naphtylamins kann man auch salzsaures α-Naphtylamin anwenden.

40 kg salzsaures α-Naphtylamin werden mit 200 kg Wasser eine bis vier Stunden im Autoclaven auf 170 bis 220° erhitzt. Die Gewinnung des α-Naphtols geschieht nach Beispiel a).

Es ist bemerkt, dass das Verhältniss zwischen Wasser und den Salzen des α-Naphtylamins innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, und dass ein Ueberschuss an Säure, sowie auch ein längeres Erhitzen auf höhere Temperatur die Reaction nicht beeinträchtigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol aus α-Naphtylamin, darin bestehend, dass man Salze des α-Naphtylamins mit Wasser im Autoclaven auf hohe Temperaturen erhitzt.

Nr. 75044. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von Tetramethyl-p-diamidodiphenyl-$\beta_1\beta_4$-naphtylendiamin.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 5. October 1893 ab.

Die Erfindung bezweckt die Darstellung einer neuen Base und beruht auf der Beobachtung, dass p-Amidodimethylanilin und $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin sehr leicht und glatt auf einander einwirken, wobei unter Wasseraustritt ein amidirtes und zugleich in der Amidogruppe substituirtes Diphenylnaphtylendiamin entsteht.

Beispiel: 1 Thl. $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin wird mit 2 Thln. Amidodimethylanilin $5^1/_2$ Stunden in einem geeigneten Gefäss im Oelbad auf 200 bis 220° erhitzt. Dabei ist es von Vortheil, durch das Gefäss während der Operation einen langsamen Kohlensäurestrom zu leiten. Die Reactionsmasse wird in Wasser gegossen, nach dem Erstarren mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und zuletzt gut mit heissem Wasser ausgewaschen. Die etwa noch anhaftenden, gefärbten Verunreinigungen können mit Alkohol entfernt werden.

Nach dem Trocknen stellt die so erhaltene neue Base ein schwach grau gefärbtes Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol ist. Verdünnte Mineralsäuren lösen die Base leicht auf; Alkalien fällen aus diesen Lösungen die Base als käsigen, weissen Niederschlag wieder aus.

Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in undeutlich ausgebildeten Kryställchen, die bei 180° schmelzen.

Das Tetramethyl-p-diamidodiphenyl-$\beta_1\beta_4$-naphtylendiamin soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Tetramethyl-p-diamidodiphenyl-$\beta_1\beta_4$-naphtylendiamin, darin bestehend, dass man $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin mit p-Amidodimethylanilin bei 200 bis 220° verschmilzt.

Nr. 75055. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α_1-Amido-α_4-naphtol-α_3-sulfosäure.

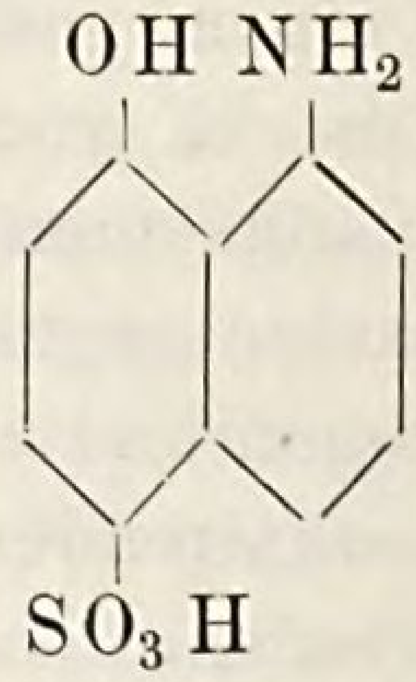
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 3. Juni 1893 ab.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 75317 entstehen beim Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure S des Patents Nr. 40571,

in der die eine Sulfogruppe in Peri-, die andere in Parastellung zur Amidogruppe vorhanden ist, eine $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure; es wird also hierbei ausschliesslich die Perisulfogruppe substituirt. Es wurde nun im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen auch die in der Patentschrift Nr. 70857 beschriebene α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure, welche wie die α-Naphtylamindisulfosäure S sämmtliche Substituenten in α-Stellungen enthält, auf ihr Verhalten in der Alkalischmelze geprüft. Derartige Sulfosäuren der Naphtalinreihe, welche die Sulfogruppen in Parastellung zu einander enthalten, sind erst neuerdings durch die Patente Nr. 70857 und Nr. 70296 bekannt geworden, und es liegen hinsichtlich ihrer Ueberführbarkeit in Naphtolderivate noch keine Angaben vor.

Es hat sich nun gezeigt, dass auch die α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure beim Verschmelzen mit Alkalien die in Peristellung zur Amidogruppe befindliche Sulfogruppe verliert, dass also hierbei eine α_1-Amido-α_4-naphtol-α_3-sulfosäure:



entsteht. Der Beweis für die Constitution dieser Säure ergiebt sich aus ihrer Eigenschaft, beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien in die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure des Patents Nr. 67829 überzugehen.

Beispiel: 100 Gewichtstheile α_1-naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosaures Natrium werden mit 250 Gewichtstheilen 75 proc. Kalilauge so vorsichtig erwärmt, dass durch Eintritt der Reaction eine Temperatur von 150 bis 160^0 nicht überschritten wird; die Schmelze verläuft dann ohne weitere Wärmezufuhr. Durch Neutralisation der Lösung der Schmelze in Wasser mittelst 400 Gewichtstheilen Salzsäure (20^0 B.) wird die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure als schwerer Niederschlag ausgeschieden. Sie wird filtrirt und gut mit kaltem Wasser gewaschen.

In der nebenstehenden Tabelle sind die Eigenschaften dieser Säure mit denjenigen der bekannten Isomeren zusammengestellt. Dabei sind die aus Azofarbstoffen der Naphtolmonosulfosäuren oder Nitrosoderivaten durch Reduction erhaltenen und zur Darstellung von Azofarbstoffen ungeeigneten Amidonaphtolsulfosäuren (Ber. **21**, 3474; **23**, 809; Journ. f. pract. Chem. **42**, 156) unberücksichtigt gelassen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen der α_1-Amido-α_4-naphtol-α_3-sulfosäure, darin bestehend, dass man α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure mit Aetzalkalien auf 150 bis 170^0 erhitzt.

	Amido-naphtol-sulfosäureR, Patent Nr. 53076	Amidonaphtol-sulfosäure G, Patent Nr. 53076	Amidonaphtol-sulfosäure B, Patent Nr. 57007 und Nr. 58352	α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfo-säure, franz. Patent Nr. 210033	α_1-Amido-α_3-naphtol-β_2-sulfo-säure, engl. Patent Nr. 6195 90	$\alpha_1\alpha_4$-Amido-naphtol-sulfosäure des Patents Nr. 62289	Amidonaphtol-sulfosäure aus Dioxynaphtalin-sulfosäure R, Patent Nr. 62964	Amidonaphtol-sulfosäure aus Dioxynaphtalin-sulfosäure F, Patent Nr. 63956	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_3-sulfosäure
Derivat von	β-Naphtol, β-Naphtyl-amin	α-Naphtol, β-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtyl-amin	α-Naphtol, α-Naphtyl-amin	α-Naphtol, α-Naphtyl-amin	β-Naphtol, β-Naphtylamin	β-Naphtol, β-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin
Freie Säure ist in Wasser	schwer löslich	sehr schwer löslich	schwer löslich	sehr schwer löslich	in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich	schwer löslich und krystallisirt in weissen Nadeln	schwer löslich	sehr schwer löslich	schwer löslich	fast unlöslich
Natrium-salz ist in Wasser	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Fluorescenz der alkalischen Lösung	violett	blau	—	schwach blau	schwach grünlich	—	schwach roth-violett	blau	bläulich grün	rein blau
Verhalten der Säure zu Eisen-chlorid-lösung	anfänglich dunkelblau, später miss-farbig	schmutzig bordeauxroth	—	schwarz violett	Grün-färbung, die in Braun umschlägt	blaugrün	hellgelb	dunkel schwarzgrün	smaragdgrüne Färbung	Grünfärbung, später miss-farbener Nieder-schlag
Verhalten zu Chlor-kalklösung	hellbraun, bei Ueber-schuss von Chlorkalk Entfärbung	dunkelroth-braun, bei Ueberschuss von Chlorkalk allmähliche Entfärbung	—	roth, bei Ueberschuss von Chlor-kalk Ent-färbung	Bräunung, die bei einem Ueberschuss von Chlor-kalk ver-schwindet	—	dunkelbraune Färbung	gelbe Färbung	schmutzig-braune Färbung, die bei einem Ueberschuss von Chlorkalk verschwindet	rothbraune Färbung, die wieder ver-schwindet und erst auf Zusatz eines Ueber-schusses bleibt
Salpetrige Säure erzeugt eine	gelbrothe krystalli-nische Diazover-bindung	gelbe krystalli-nische Diazo-verbindung	gelbe, sehr schwer lösliche Diazover-bindung	—	—	hellgelbe Diazo-verbindung	gelbe krystalli-nische Diazo-verbindung	gelbe, schwer lösliche Diazo-verbindung	gelbrothe, leicht lösliche Diazover-bindung	in gelben irisirenden Blättchen kry-stallisirte Diazo-verbindung.

Nr. 75066. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtolsulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 27. Juni 1891 ab.

Das in der Patentschrift Nr. 69458 beschriebene α_1-Amido-β_4-naphtol ist namentlich in Form seiner Sulfosäure zu technischer Verwendung geeignet.

Die aus dieser Säure abgeleiteten Diazofarbstoffe stehen in ihren Eigenschaften den in der Patentschrift Nr. 58352 beschriebenen Farbstoffen am nächsten.

Das genaue Verfahren zur Darstellung der Monosulfosäure wird in der nachfolgenden Beschreibung gegeben.

Beispiel: 10 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol werden in 30 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und so lange bei einer Temperatur von 20 bis 30° C. gehalten, bis der beim Verdünnen einer Probe mit Wasser entstehende Niederschlag vollkommen sodalöslich ist. Giesst man dann auf Eis, so scheidet sich die Monosulfosäure aus, während etwas Disulfosäure in Lösung bleibt.

Die freie Säure ist schwer löslich in Wasser, die Alkalisalze sind leicht löslich; ihre Lösungen fluoresciren blau. Die Diazoverbindung ist gelb gefärbt und ziemlich schwer löslich.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der neuen Säure und den bekannten Isomeren besteht in dem Verhalten der aus derselben abgeleiteten Azofarben gegen salpetrige Säure. In normaler Weise verbindet sich zum Beispiel Tetrazodiphenyl mit der Monosulfosäure in alkalischer Lösung zu einem schwarzen Farbstoff von der Nüance des Diaminschwarz B. Der Farbstoff giebt jedoch mit salpetriger Säure keine Diazoverbindung, sondern geht in einen violetten Körper über. Ein analoges Verhalten zeigen die übrigen Azoderivate.

Im Uebrigen ergiebt sich die Verschiedenheit der neuen Säure von den bekannten Isomeren aus nebenstehender Zusammenstellung (S. 333).

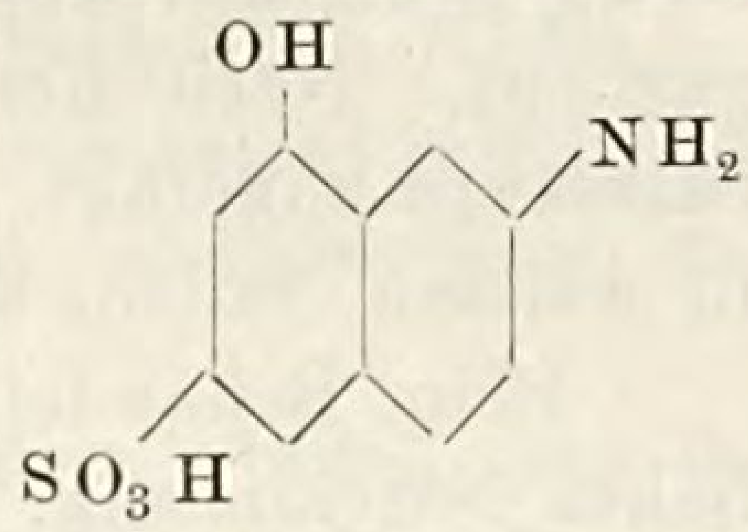
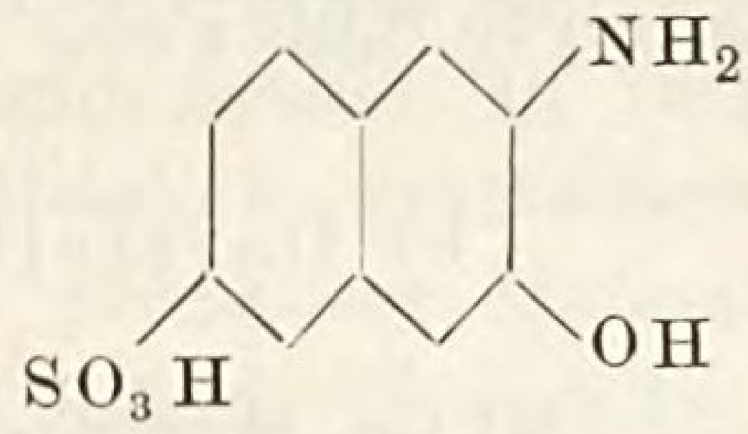
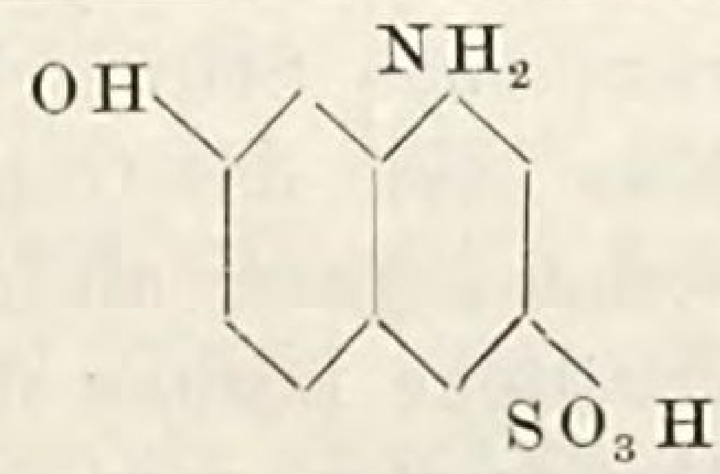
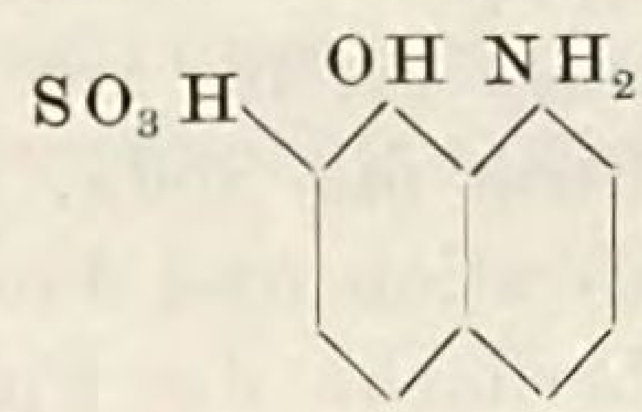
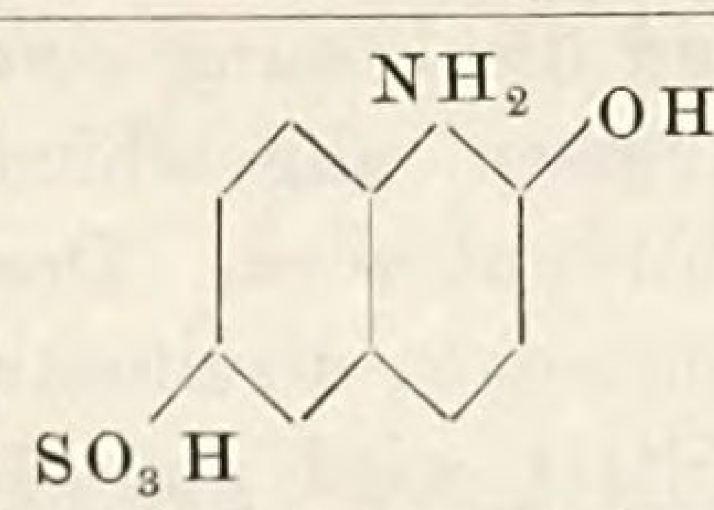
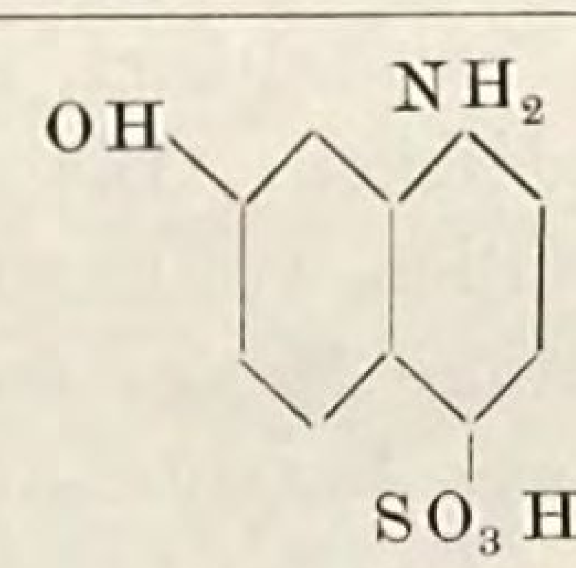
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtolsulfosäure durch Behandeln des Amidonaphtols des Patents Nr. 69458 mit Schwefelsäure bei Temperaturen unter 30° C.

Nr. 75084. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 7. Juni 1893 ab.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 40571 geht die α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure beim Behandeln mit sulfirenden Agentien in die

Amido-naphtolsulfo-säure	Derivat des Amido-naphtols	Diazover-bindung	Diazover-bindung färbt sich mit Soda	Benzidin-farbstoff	Constitution:
γ Patent Nr. 53076	$\beta_1 \alpha_4$	hellgelb, schwer löslich	roth-violett	schwarz	
R Patent Nr. 53076	$\beta_1 \beta_2$	roth-orange	bordeaux	roth-violett	
B Patent Nr. 58352	$\alpha_1 \beta_4$	gelb, schwer löslich	violett	schwarz	
des Patents Nr. 62289	$\alpha_1 \alpha_4$	orange, leicht löslich	braun-roth	stumpf-blau	
von Witt Ber. **21**, 3474	$\alpha_1 \beta_1$	keine Diazo-verbindung		nicht darstell-bar	
Neue Säure Patent Nr. 75066	$\alpha_1 \beta_4$	hellgelb, schwer löslich	violett	blau-schwarz	

α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure über. Es hat sich nun gezeigt, dass die Acetylverbindung dieser α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure bei der Einwirkung von Sulfonirungsmitteln und nachherigem Abspalten der Acetylgruppe neben der genannten Disulfosäure noch eine andere α-Naphtylamindisulfosäure liefert, welche sich in charakteristischer Weise von ihren Isomeren unterscheidet.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man beispielsweise wie folgt:

a) Darstellung der Acetyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure.

10 kg α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure werden mit 60 kg Eisessig, 12 kg Essigsäureanhydrid und 6 kg Natriumacetat acht Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen auf 40° werden 6,6 Liter technische Salzsäure zugefügt. Beim Erkalten krystallisirt die Acetylverbindung in weissen Nadeln aus.

Beim Behandeln mit Soda liefert diese ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz, das nach dem Trocknen bei 150 bis 160° bei der Analyse 8,05 Proc. Na ergab (berechnet 8,01 Proc.)

b) Darstellung der α-Naphtylamindisulfosäure.

10 kg Acetyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure werden in 50 kg rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Man lässt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur ein bis zwei Tage stehen, giesst alsdann auf Eis, verdünnt auf 300 Liter und kocht die erhaltene Lösung drei bis vier Stunden lang, wobei die Acetylgruppe abgespalten wird. Man fügt nun zur Entfernung der Schwefelsäure Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction hinzu, filtrirt ab, versetzt das Filtrat mit Soda, entfernt das ausgeschiedene Calciumcarbonat durch Filtration und dampft das Filtrat ein, bis sich in der Wärme an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut absondert. Man lässt erkalten und die Lösung einen Tag lang stehen. Es hat sich dann ein Salz in Krusten abgeschieden, von dem die Flüssigkeit durch Absaugen getrennt wird. Das Salz ist sehr reines Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure S, dessen Abscheidung sehr vollständig ist. Das Filtrat wird angesäuert und einen Tag lang ruhig stehen gelassen. Es krystallisirt ein Salz aus in weissen, zu Kügelchen gruppirten Nädelchen. Die Abscheidung desselben erfolgt sehr langsam, ist aber ziemlich vollkommen, da sich aus den Mutterlaugen nur noch eine geringe Menge desselben aussalzen lässt. Dieses Salz erwies sich als saures Natriumsalz einer neuen α-Naphtylamindisulfosäure.

Das bei 180 bis 190° getrocknete saure Natriumsalz ergab 6,99 Proc. Na, während sich für

$$C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\\SO_3H\end{cases} \quad 7{,}08 \text{ Proc. Na}$$

berechnet.

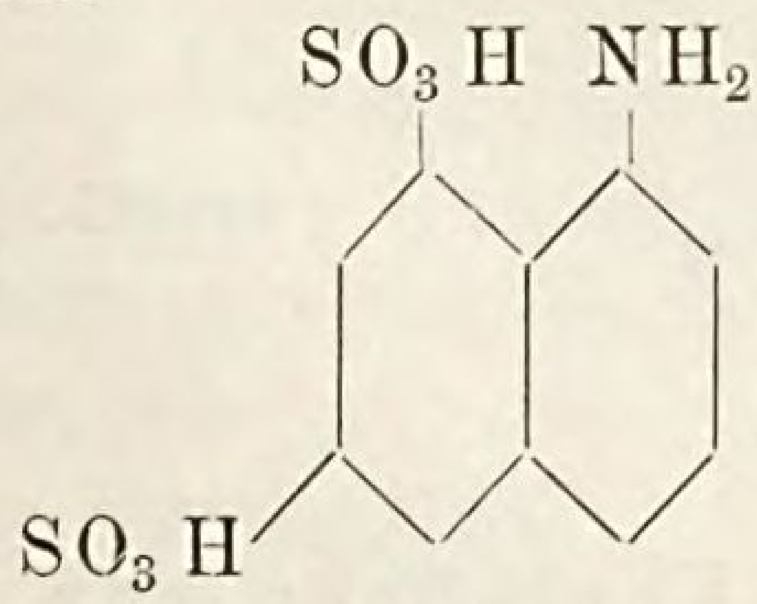
Es ist nicht nothwendig, zur Darstellung dieser Säure rauchende Schwefelsäure als Sulfonirungsmittel zu verwenden. Auch concentrirte Schwefelsäure kann benutzt werden, nur ist alsdann eine höhere Reactionstemperatur zu wählen.

Mit dem gleichen Effect können ohne weitere Aenderungen der Versuchsbedingungen an Stelle der rauchenden Schwefelsäure deren

bekannte Ersatzmittel, wie Schwefelsäurechlorhydrin, Schwefelsäure und Phosphorsäure etc., verwendet werden.

Verdünnte Lösungen der Salze der neuen Säure zeigen grüne Fluorescenz. Die Diazoverbindung ist leicht löslich und wird aus ihrer Lösung durch Sättigen mit Kochsalz in feinen, hellgelben Nädelchen abgeschieden. Die Säure kuppelt sich essigsauer sehr leicht mit Diazoverbindungen, giebt z. B. mit Diazobenzol einen orangerothen, mit Salzsäure tief violettroth werdenden Farbstoff.

Die Constitution der Säure wurde nachgewiesen, indem aus der Diazoverbindung die Hydrazinverbindung dargestellt wurde, die sehr leicht löslich ist und bei Zusatz von Alkohol und Aether zu ihrer concentrirten Lösung in weissen, verfilzten Nädelchen krystallisirt. Die Hydrazinverbindung wurde sodann nach der bekannten Methode mit Kupfersulfat in die zugehörige Naphtalindisulfosäure übergeführt. Diese Naphtalindisulfosäure gab ein äusserst leicht lösliches Natronsalz, das durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt wurde. Das erhaltene Naphtalindisulfochlorid zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 138^0 und erwies sich auch sonst in jeder Beziehung bei genauer Vergleichung als identisch mit dem Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2$-disulfochlorid. (Vergl. Armstrong, Wynne, Ber. **24**, Ref. 715.) Daraus geht hervor, dass der neuen Naphtylamindisulfosäure die Constitution

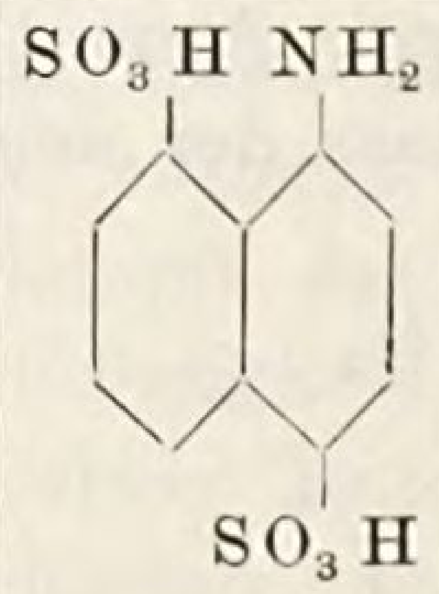
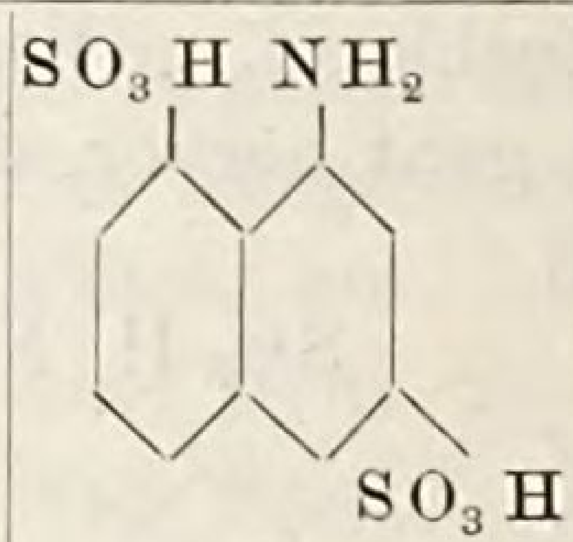
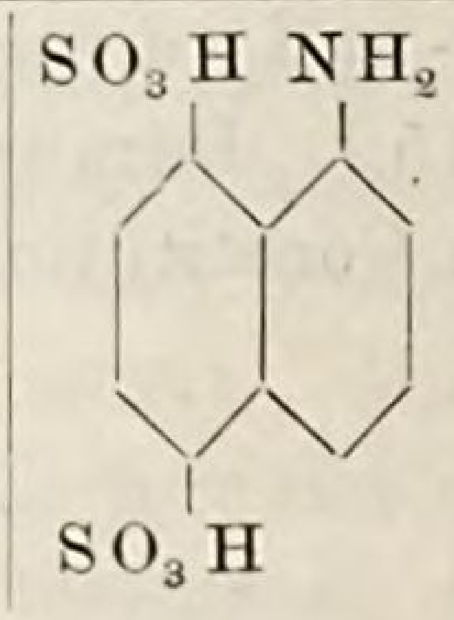
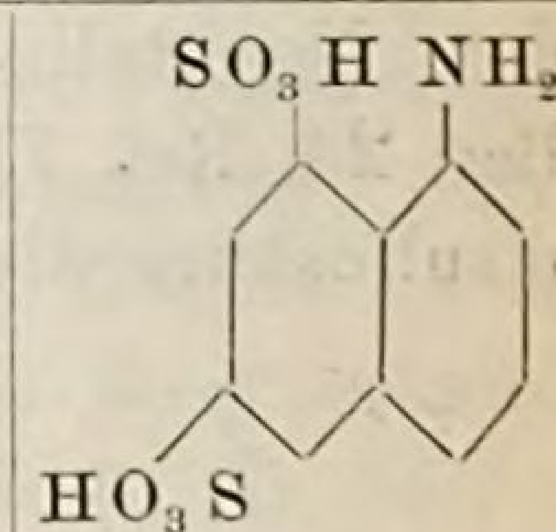


zukommt.

Als eine $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure zeigt die neue Säure ferner auch die für die Peristellung charakteristische Eigenschaft, dass ihre Diazoverbindung beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in eine Naphtsultonsulfosäure übergeht, deren Natronsalz weisse, zu Kügelchen vereinigte Nädelchen bildet. Das Sulton geht beim Erwärmen mit Alkalien in eine Naphtoldisulfosäure über, deren Salze sehr leicht löslich sind; mit concentrirtem Ammoniak erhält man eine Naphtolsulfamidsulfosäure.

In der Tabelle auf Seite 336 ist die neue α-Naphtylamindisulfosäure mit den bis jetzt bekannten Isomeren, in denen ebenfalls die Amidogruppe zu einer Sulfogruppe in Peristellung enthalten ist, verglichen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α_1-Naphtylamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure, darin bestehend, dass man Acetyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit sulfonirenden Agentien behandelt, die entstandenen Acetylamidonaphtalindisulfosäuren entacetylirt und die neue Säure von der gleichzeitig gebildeten α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure trennt.

	α-Naphtylamindisulfosäure S, Patent Nr. 40571	α-Naphtylamin-ε-disulfosäure Patent Nr. 45776	α-Naphtylamindisulfosäure, Patent Nr. 70857	Neue Säure
Neutrales Natronsalz	mässig lösliche Prismen	leicht löslich	leicht löslich	sehr leicht löslich
Saures Natronsalz	sehr schwer löslich	ziemlich schwer löliche Nadeln; krystallisirt gut	sehr schwer löslicher Niederschlag	sehr leicht löslich in warmem Wasser; krystallisirt langsam, wenig deutlich
Fluorescenz der Salzlösungen	grün	schwach grün	grün	grün
Verhalten gegen Diazobenzol in essigsaurer Lösung	kuppelt sich glatt	kuppelt sich nicht	kuppelt sich glatt	kuppelt sich glatt
Constitution:				

Nr. 75097. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer α_1-Amidodioxynaphtalinsulfosäure aus α_1-Naphtylamin-$\alpha_4\beta_2\beta_3$-trisulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 27. Februar 1891 ab.

Verschmilzt man diejenige α-Naphtylamintrisulfosäure, welche man durch Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Patents Nr. 38281 erhält, bei 180 bis 190° C. mit Aetzalkalien, so erhält man nach den Angaben der Patentschrift Nr. 69722 die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Trotzdem diese Säure die Amidogruppe in α-Stellung enthält und die Amidogruppen beim Erhitzen der Sulfosäuren des α-Naphtylamins mit Alkalien auf höhere Temperaturen meist durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden, gelingt es dennoch, in dieser $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure bei höherer Temperatur in der Kalischmelze noch eine zweite Sulfogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen, ohne dass die Amido-

gruppe verändert wird. Man gelangt so zu einer α-Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure.

Wesentlich dabei ist, dass die verwendeten Alkalilaugen nicht allzu verdünnt sind, d. h. dass sie nicht weniger als 25 bis 30 Proc. festes Alkali enthalten.

Bei grösserer Verdünnung wird bei der Reaction die Amidogruppe in Form von Ammoniak abgespalten und es resultirt Dioxynaphtalindisulfosäure.

Zur Darstellung der Amidodioxynaphtalinsulfosäure kann man entweder von der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder von der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure ausgehen; letzteres ist jedoch vorzuziehen, da man auf diese Weise direct aus der Schmelze ein sehr reines, wohl charakterisirtes Product erhält.

Beispiel I.

100 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden im Autoclaven mit 500 kg 60 proc. Natronlauge zunächst auf etwa 150° C. erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist; dann wird die Temperatur allmählich auf 210 bis 215° C. gesteigert, wobei die Verschmelzung erfolgt. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe nicht mehr die äusserst charakteristische, in goldgelben feinen Nadeln krystallisirende Diazoverbindung der Amidonaphtoldisulfosäure, sondern eine braunrothe leicht lösliche Diazoverbindung liefert und mit Benzidin, in sodaalkalischer Lösung gekuppelt, einen rothstichig violetten Farbstoff giebt. Die Schmelze wird dann in Wasser gedrückt und mit Salzsäure neutralisirt. Beim Erkalten fällt das Natronsalz der α-Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure in Nädelchen aus. Die alkalische Lösung derselben zeigt eine grünstichig blaue Fluorescenz.

Beispiel II.

100 kg α-naphtylamintrisulfosaures Natrium werden bei 140° nach und nach in 200 kg schmelzendes Kali eingerührt, dabei steigt die Temperatur auf 240° und wird hier bis zur Beendigung der Reaction gehalten. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der im Beispiel I angegebenen Art und Weise.

Die α-Naphtylamintrisulfosäure kann im Beispiel II auch durch die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure ersetzt werden.

Die neue α-Amidodioxynaphtalindisulfosäure enthält die Amido- und eine Hydroxylgruppe in Peristellung, und dieser Umstand bedingt es, dass sie wie die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure die werthvolle Eigenschaft besitzt, im Gegensatz zu anderen Amidonaphtolsulfosäuren mit Diazokörpern klare fuchsinrothe bis violette Farbstoffe zu liefern. Die Farbstoffe zeichnen sich durch ihre Lichtechtheit und ihr Egalisirungsvermögen aus.

Die dargestellte Säure ist die erste α-Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure. Die einzige bisher bekannte β-Amidosäure dieser Art ist

diejenige des Patents Nr. 53023, welche aus der β-Naphtylamintrisulfosäure des Patentes Nr. 27378 beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht; dieselbe ist jedoch zur Darstellung von Azofarbstoffen nicht geeignet.

In nachstehender Tabelle sind einzelne Reactionen der α-Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure im Vergleich zu denjenigen der Amidonaphtoldisulfosäure und der isomeren β-Amidosäure enthalten:

	Fluorescenz der alkalischen Lösungen	Chlorkalk		Eisenchlorid		Diazoverbindung
		1 Tropfen	Ueberschuss	1 Tropfen	Ueberschuss	
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure	rothviolett	rothbraun (auch beim Erwärmen)	rothbraun, nach längerem Stehen farblos	rothbraun	rothbraun, bleibt klar	gelb, krystallisirt in feinen goldgelben Nadeln
α-Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure	grünstichig blau	gelbbraun (auch beim Erwärmen	gelbbraun, später farblos unter Abscheidung von weissen Flocken	gelbbraun, später nahezu entfärbt	rothbraun, trübt sich, wird schmutzigbraun und scheidet braunschwarze Flocken ab	braun, leicht löslich, aber fällbar durch Kochsalz
α-Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure des Patents Nr. 53023	blauviolett	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun	ponceauroth.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer α-Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure, bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit Alkalien oder mit Alkalilaugen, die nicht unter 25 bis 30 Proc. festes Alkali enthalten, mit oder ohne Anwendung von Druck auf Temperaturen über 200° C. erhitzt.

Nr. 75142. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtoldisulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 62964. Vom 20. August 1893 ab.

Bei weiterer Verfolgung des in den Patentschriften Nr. 62964 und Nr. 63956 beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, dass man nach

demselben eine Amidooxysulfosäure auch aus derjenigen $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure erhalten kann, welche durch Sulfuriren des $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalins mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht.

Diese Säure ist in Wasser sehr leicht löslich; sie bildet ein in Wasser mässig lösliches Natronsalz, welches in angesäuerter Kochsalzlösung nahezu unlöslich ist und daher vortheilhaft zur Reindarstellung der Säure dienen kann. Alkalische Lösungen der Dioxynaphtalindisulfosäure zeigen eine schwach blaue Fluorescenz und färben sich beim Stehen an der Luft nach und nach dunkelblau, auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht in den Lösungen der Säure eine tiefblaue Färbung.

Mit dem von Weber erwähnten (Ber. **14**, 2208), aber nicht näher charakterisirten Sulfurirungsproduct des Dioxynaphtalins scheint die Säure nicht identisch zu sein.

Beispiel: 25 kg $\beta_1\beta_4$-dioxynaphtalindisulfosaures Natron werden mit 75 kg Ammoniakflüssigkeit von 23 Proc. NH_3 Gehalt 18 Stunden lang auf 180 bis 220^0 erhitzt. Die Umlagerung erfolgt sehr glatt. Nach dem Wegkochen des Ammoniaks wird angesäuert, wobei die entstandene schwer lösliche Amidonaphtoldisulfosäure als grauweisser Niederschlag ausfällt.

Die Säure löst sich schwer sowohl in kaltem, wie in heissem Wasser; ihr leicht lösliches Natronsalz zeigt eine blaugrüne Fluorescenz; durch mineralische Säuren, aber nicht durch Essigsäure, wird die freie Amidonaphtoldisulfosäure aus den Lösungen ihrer Salze gefällt. Die Säure ist vor Allem dadurch charakterisirt, dass sie mit Tetrazodiphenyl einen rothen Farbstoff liefert. In umstehender Tabelle ist die neue Säure den bisher bekannten Isomeren vergleichend gegenübergestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtoldisulfosäure, darin bestehend, dass die $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure, welche durch Sulfuriren von $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin entsteht, nach dem durch das Patent Nr. 62964 geschützten Verfahren mit Ammoniak erhitzt wird.

Nr. 75153. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. October 1892 ab.

In der Patentschrift Nr. 67062 ist ein Verfahren beschrieben, um aus der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure eine Amidonaphtoldisulfosäure darzustellen, welches darin besteht, dass die eine Amidogruppe durch Erhitzen mit Mineralsäuren herausgenommen und durch Hydroxyl ersetzt wird.

	$\beta_2\alpha_4$-Amido-naphtol-disulfosäure des Patents Nr. 53023	$\alpha_1\alpha_4$-Amido-naphtol-disulfosäure des Patents Nr. 62289	$\alpha_1\alpha_4$-Amido-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure des Patents Nr. 67062	$\alpha_1\beta_1$-Amido-naphtoldi-sulfosäure von Witt (Ber. 21, 3479 bis 3481)	Neue $\beta_1\beta_4$-Amido-naphtol-disulfosäure
Löslichkeit der freien Säure in Wasser	leicht löslich	leicht löslich	schwer löslich	mässig löslich	schwer löslich
Natronsalz	leicht löslich in Wasser, alkalische Lösung fluorescirt blaugrün	leicht löslich	leicht löslich, alkalische Lösung fluorescirt rothviolett	—	leicht löslich, alkalische Lösung fluorescirt blaugrün
Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid	dunkelbraun	blau	gelbbraun	Oxydation unter Bräunung	schwach bräunlich
Bei Einwirkung von Nitrit	ziemlich schwer lösliche gelbe Diazoverbindung	ziemlich schwer lösliche gelbe Diazoverbindung	sehr schwer lösliche gelbe Diazoverbindung	giebt keine Diazoverbindung	schwer lösliche braunrothe Diazoverbindung
Farbstoff aus Tetrazodiphenyl färbt Baumwolle	grauschwarz	röthlich blau	blau	reagirt nicht mit Tetrazodiphenyl	roth

Es wurde nun gefunden, dass durch Steigerung der genannten Einwirkung auch die zweite Amidogruppe durch Hydroxyl substituirt werden kann.

Beispiel: 34 kg $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und 100 bis 150 Liter Wasser in geschlossenem Gefässe während 10 bis 12 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt.

Nach dem Erkalten scheidet sich die Dioxynaphtalindisulfosäure in farblosen Krystallen aus, während Ammoniumsulfat in der Lösung bleibt.

Die entstehende $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure ist bekannt, sie ist auf anderem Wege durch Schmelzen der α_1-Naphtol-$\alpha_4\beta_2\beta_3$-trisulfosäure mit Aetzalkalien erhalten worden (Patent Nr. 67563).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass die $\alpha_1 \alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck auf 150 bis 160° C. erhitzt wird.

Nr. 75296. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von substituirten $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendiaminen bezw. deren Sulfosäuren.

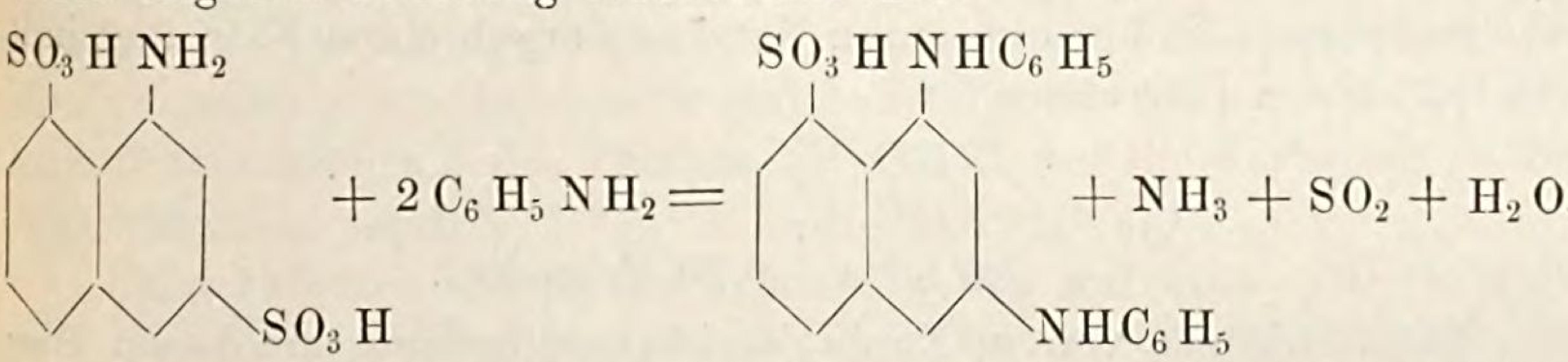
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 12. April 1893 ab.

Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 70349 entstehen beim Erhitzen von Naphtylaminsulfosäuren mit Anilin und salzsaurem Anilin Phenylnaphtylaminsulfosäuren. In den Zusätzen zum Patente Nr. 70349 ist dieses Verfahren auf die Verwendung von o- oder p-Toluidin an Stelle des Anilins ausgedehnt worden.

Es hat sich nun gezeigt, dass beim Erhitzen von α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \alpha_4$-disulfosäure (ε) oder von α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin nicht nur eine Phenylirung der Amidogruppe eintritt, sondern dass hierbei gleichzeitig eine Sulfogruppe unter Abspaltung von schwefliger Säure durch die Phenylamidogruppe ersetzt wird.

Für die α-Naphtylamindisulfosäure (ε) lässt sich diese Reaction durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Diese Fähigkeit gewisser Naphtylaminsulfosäuren, beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin in Diphenylnaphtylendiaminderivate überzugehen, steht offenbar im Zusammenhange mit der Metastellung der Amidogruppe zu einer Sulfogruppe, denn es gelingt nicht, aus anderen Naphtylaminsulfosäuren, die diese Metastellung der Substituenten nicht enthalten, in gleicher Weise zu substituirten Naphtylendiaminderivaten zu gelangen; dagegen lassen sich in diesem Verfahren alle α-Naphtylamin-m-sulfosäuren verwenden. Auch der einfachste Repräsentant derselben, die α_1-Naphtylamin-β_2-monosulfosäure, zeigt ein analoges Verhalten.

Beim Erhitzen dieser Säure mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf Temperaturen von 120 bis 135° bildet sich zunächst eine Tolylnaphtylaminsulfosäure (s. Patent Nr. 71158). Geht man bei der Darstellung dieser Säure mit der Temperatur über 140°, so tritt schweflige Säure auf und man erhält Ditolylnaphtylendiamin.

Beispiel: 100 kg α-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure (ε) werden mit 300 kg Anilin und 100 g salzsaurem Anilin auf Temperaturen von 150 bis 170° so lange erhitzt, bis keine schweflige Säure mehr entweicht, was etwa nach drei- bis sechsstündigem Erhitzen der Fall ist. Alsdann setzt man überschüssiges Alkali zu, treibt das Anilin im Dampfstrome ab und versetzt die alkalische Lösung mit Salzsäure. Die Diphenylnaphtylendiaminsulfosäure fällt in gelbbraunen Flocken aus; zur Reinigung kocht man die rohe Säure mit zwei Theilen Alkohol aus, wobei die fast unlösliche Diphenylnaphtylendiaminsulfosäure als gelbes Krystallpulver zurückbleibt. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol nach.

Ersetzt man im vorstehenden Beispiele das Anilin und salzsaure Anlin durch p-Toluidin und salzsaures p-Toluidin, so gelangt man in analoger Weise zur Ditolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure, die mit dem Phenylderivat grosse Aehnlichkeit besitzt. Beide Säuren sind sehr schwer löslich in heissem Wasser mit gelber Farbe, sehr schwer löslich auch in Alkohol, selbst beim Kochen, etwas mehr löslich in Eisessig. Bei Gegenwart von Natriumacetat sind die Diphenyl- und Ditolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäuren in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich.

Ihre Natronsalze sind in der Wärme in Wasser leicht, in der Kälte schwer löslich. Die Lösungen derselben sind fast farblos. Aus der heissen Lösung fällen Mineralsäuren die Ditolyl- bezw. Diphenylnaphtylendiaminsulfosäure als stark gelbgefärbte Pulver. Die Analyse des ditolylnaphtylendiaminsulfosauren Natriums ergab einen Natriumgehalt von 5,11 Proc. (berechnet für

$$C_{10}H_5\begin{cases}NHC_7H_7\\NHC_7H_7\\SO_3Na\end{cases}\quad 5{,}20\ \text{Proc. Na}).$$

Beim Erhitzen von α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure mit Anilin oder p-Toluidin bei Gegenwart von Salzen dieser Amine erhält man das Diphenyl- bezw. das Di-p-tolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin; beide sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösungen mit concentrirter Salzsäure fallen die salzsauren Salze dieser Diamine in Form schwach gelb gefärbter Nadeln oder Blättchen aus, die bei Gegenwart von Wasser dissociren.

Erhitzt man nach obigem Beispiel α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit Anilin oder p-Toluidin bei Gegenwart von Salzen dieser Amine, so gelangt man zur Diphenyl- und zur Di-p-tolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure; die Säuren sind in kaltem Wasser wenig mit gelber Farbe löslich und zeigen im Uebrigen ganz dieselben Eigenschaften wie die Monosulfosäuren.

An Stelle der salzsauren Salze der primären Amine lassen sich in dem vorstehend beschriebenen Verfahren auch andere Salze, wie die

bromwasserstoffsauren, schwefelsauren, benzoësauren u. s. w., ohne Aenderung der Versuchsbedingungen verwenden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von in den Amidogruppen durch aromatische Reste substituirten m-Naphtylendiaminen und deren Sulfosäuren, darin bestehend, dass man solche β-Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in Metastellung zur Amidogruppe enthalten, mit primären aromatischen Aminen und deren Salzen auf höhere Temperaturen erhitzt.
2. Die Ausführung des unter 1. geschützten Verfahrens unter Benutzung von α_1-Naphtylamin-β_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure.
3. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von Anilin und p-Toluidin.

Nr. 75317. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 11. October 1891 ab.

Nachdem in der Patentschrift Nr. 69722 nachgewiesen war, dass sich die α_1-Naphtylamin-$\alpha_4\beta_2\beta_3$-trisulfosäure beim Verschmelzen mit Alkalien in eine Amidonaphtoldisulfosäure verwandeln lässt, ohne dass eine Abspaltung von Ammoniak stattfindet, wurde auch die α-Naphtylamin-δ-disulfosäure S des Patents Nr. 40571 auf ihr Verhalten in der Alkalischmelze geprüft.

Beim Erhitzen dieser Säure mit Alkalien auf etwa 230 bis 250^0 wird zwar eine Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt, allein auch die Amidogruppe erleidet eine gleiche Substitution und es entsteht unter Entwickelung von Ammoniak die im Patent Nr. 67829 beschriebene $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Indessen gelingt es auch, aus der α-Naphtylamin-δ-disulfosäure eine Amidonaphtolsulfosäure zu erhalten, und zwar nicht eine Sulfosäure des $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtols, sondern ausschliesslich eine solche des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols, wenn man nur dafür sorgt, dass die Temperatur der Schmelze nicht wesentlich über 210^0 steigt.

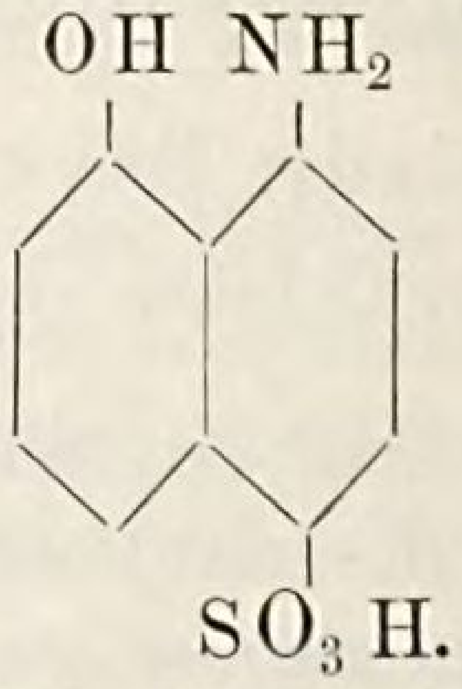
Beispiel: 1 Thl. α-naphtylamin-δ-disulfosaures Natrium wird mit 4 bis 5 Thln. Kali und 1 Thl. Wasser in offenen oder geschlossenen Gefässen bei 200^0 C. nicht übersteigender Temperatur so lange erhitzt, bis die Schmelze klar und dünnflüssig geworden ist und eine mit Wasser verdünnte Probe die für die neue Säure charakteristische bläulich grüne Fluorescenz zeigt. Die Schmelze wird hierauf in die doppelte Menge Wasser gedrückt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Die

äusserst schwer lösliche Amidonaphtolsulfosäure krystallisirt bereits in der Wärme fast quantitativ in langen Nadeln aus und kann direct zur Farbstofffabrikation verwendet werden.

Die so erhaltene Amidonaphtolmonosulfosäure ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen in langen Nadeln auskrystallisirt. Ihre alkalische Lösung zeigt eine intensive bläulich grüne Fluorescenz.

Ammoniakalische Silberlösung wird von ihr leicht reducirt; Eisenchlorid erzeugt in ihren Lösungen eine smaragdgrüne Färbung, welche fast momentan wieder verschwindet; ein Ueberschuss an Eisenchlorid bewirkt dieselbe Färbung unter Ausscheidung schmutzig grüner Flocken. Mit wenig Chlorkalklösung versetzt, entsteht eine schmutzig braune Färbung; ein Ueberschuss bewirkt allmählich völlige Entfärbung. Durch salpetrige Säure wird sie in eine gelbrothe, leicht lösliche Diazoverbindung übergeführt.

Beim Verschmelzen mit Alkalien über 200° C. geht sie unter Abspaltung von Ammoniak in die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure des Patents Nr. 67829 über, es muss ihr sonach folgende Constitution zukommen:



In der nebenstehenden Tabelle sind die Eigenschaften dieser Säure mit denjenigen der bekannten Isomeren zusammengestellt. Dabei sind die aus Azofarbstoffen oder Nitrosoderivaten der Naphtolmonosulfosäuren durch Reduction erhaltenen und zur Darstellung von Azofarbstoffen ungeeigneten Amidonaphtolsulfosäuren (Ber. **21**, 3474; **23**, 809; Journ. f. prakt. Chem. **42**, 156) unberücksichtigt gelassen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die α-Naphtylamin-δ-disulfosäure S des Patents Nr. 40571 in offenen oder geschlossenen Gefässen mit ätzenden Alkalien bei 210° C. nicht wesentlich übersteigender Temperatur verschmilzt.

Nr. 75319. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure aus α-Naphtylamin durch aromatische Amidosulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 30. Juli 1892 ab.

Es ist bekannt, dass beim Erhitzen von α-Naphtylaminsulfosäuren mit Anilin und salzsaurem Anilin Phenylnaphtylaminsulfosäuren entstehen.

	Amidonaphtolsulfosäure R, Patent Nr. 53076	Amidonaphtolsulfosäure G, Patent Nr. 53076	Amidonaphtolsulfosäure B, Patent Nr. 57007 und 58352	α_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-sulfosäure, franz. Patent Nr. 210033	α_1-Amido-α_3-naphtol-β_1-sulfosäure, engl. Patent Nr. 619590	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure des Patents Nr. 62289	Amidonaphtolsulfosäure aus Dioxynaphtalinsulfosäure R, Patent Nr. 62964	Amidonaphtolsulfosäure aus Dioxynaphtalinsulfosäure F, Patent Nr. 63956	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure
Derivat von	β-Naphtol, β-Naphtylamin	α-Naphtol, β-Naphtylamin	β-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	β-Naphtol, β-Naphtylamin	β-Naphtol, β-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin
Freie Säure ist in Wasser	schwer löslich	sehr schwer löslich	schwer löslich	sehr schwer löslich	in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich	schwer löslich und krystallisirt in weissen Nadeln	schwer löslich	sehr schwer löslich	schwer löslich
Natriumsalz ist in Wasser	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Fluorescenz der alkalischen Lösung	violett	blau	—	schwach blau	schwach grünlich	—	schwach rothviolett	blau	bläulich grün
Verhalten der Säure zu Eisenchloridlösung	anfänglich dunkelblau später missfarbig	schmutzig bordeauxroth	—	schwarzviolett	Grünfärbung, die in braun umschlägt	blaugrün	hellgelb	dunkel schwarzgrün	smaragdgrüne Färbung
Verhalten zu Chlorkalklösung	hellbraun, bei Ueberschuss von Chlorkalk Entfärbung	dunkelrothbraun, bei Ueberschuss von Chlorkalk allmähliche Entfärbung	—	roth, bei Ueberschuss von Chlorkalk Entfärbung	Bräunung, die bei einem Ueberschuss von Chlorkalk verschwindet	—	dunkelbraune Färbung	gelbe Färbung	schmutzig braune Färbung, die bei einem Ueberschuss von Chlorkalk verschwindet
Salpetrige Säure erzeugt eine	hellroth krystallinische Diazoverbindung	gelbe krystallinische Diazoverbindung	gelbe, sehr schwer lösliche Diazoverbindung	—	—	hellgelbe Diazoverbindung	gelbe krystallinische Diazoverbindung	gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung	gelbrothe, leicht lösliche Diazoverbindung

Man durfte demgemäss erwarten, dass man in analoger Weise durch Erhitzen von Anilinsulfosäure mit α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin zu isomeren Phenylnaphtylaminsulfosäuren mit der Sulfogruppe im Phenylkern (zu Naphtylsulfanilsäuren) gelangen könne. Dies ist jedoch nicht der Fall. Erhitzt man Sulfanilsäure, o-Toluidin-m-sulfosäure, p-Toluidin-m-sulfosäure, m-Toluylendiaminsulfosäure, Benzidinmono- oder disulfosäure mit α-Naphtylamin, mit oder ohne Zusatz von salzsaurem α-Naphtylamin, so bildet sich in allen Fällen die gleiche Sulfosäure, und zwar besitzt dieselbe unerwarteter Weise die Zusammensetzung einer α-Naphtylaminmonosulfosäure, wie eine Analyse ihres Natriumsalzes ergab.

Gefunden für das wasserfreie Natriumsalz von α-Naphtylamin auf			Berechnet für α-naphtylaminmonosulfosäure Na.
Sulfanilsäure	o-Toluidin-m-sulfosäure	p-Toluidin-m-sulfosäure	
9,32 % Na	9,31 % Na	9,33 % Na	9,39 % Na

Sonach wandert die Sulfogruppe beim Erhitzen von Amidosulfosäuren der Benzolreihe mit α-Naphtylamin aus dem Benzolkern in den Naphtalinkern; es bildet sich α-Naphtylaminsulfosäure und das betreffende, der angewendeten Amidobenzolsulfosäure zu Grunde liegende Amin.

Diese interessante Reaction verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:

$$R\langle{}^{NH_2}_{SO_3H} + C_{10}H_7NH_2(\alpha) = R\langle{}^{NH_2}_{H} + C_{10}H_6\langle{}^{NH_2(\alpha)}_{SO_3H}$$

in der R einen aromatischen Rest der Benzolreihe bedeutet.

Die resultirende α-Naphtylaminmonosulfosäure ist vollkommen einheitlich und bei richtig geleiteter Schmelze sofort chemisch rein. Eine vergleichende Untersuchung dieser Säure mit den bekannten α-Naphtylaminmonosulfosäuren ergab ihre Idendität mit der α-Naphtylamin-o-monosulfosäure, die sich zuerst in der Patentschrift Nr. 56563 beschrieben findet.

Beispiel: Scharf getrocknete p-Sulfanilsäure wird unter gutem Rühren mit der dreifachen Menge α-Naphtylamin so lange auf 180 bis 190° erhitzt, bis die vorher dünnflüssige klare Masse zu einem Brei erstarrt ist. Es wird hierauf mit Natronlauge versetzt und mit Wasser ausgekocht. Das überschüssige α-Naphtylamin und nebenbei gebildete Dinaphtylamin setzen sich zu Boden, die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Natriumsalz der α-Naphtylamin-o-sulfosäure durch Kochsalz ausgeschieden. Versetzt man eine Lösung des Natriumsalzes heiss mit Salzsäure, so scheidet sich die α-Naphtylamin-o-sulfosäure in langen, breiten, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln ab.

In ganz analoger Weise erhält man durch Erhitzen von o- oder

p-Toluidindiamin-m-sulfosäure, m-Toluylendiaminsulfosäure, Benzidinmono- oder -disulfosäure oder anderen Amidosulfosäuren der Benzolreihe mit α-Naphtylamin bei Abwesenheit oder Gegenwart von α-Naphtylaminchlorhydrat die α-Naphtylamin-o-sulfosäure.

Bei Verwendung von α-Naphtylaminchlorhydrat kann man auch die Salze der genannten Amidobenzolsulfosäuren zur Anwendung bringen.

Patentansprüche:

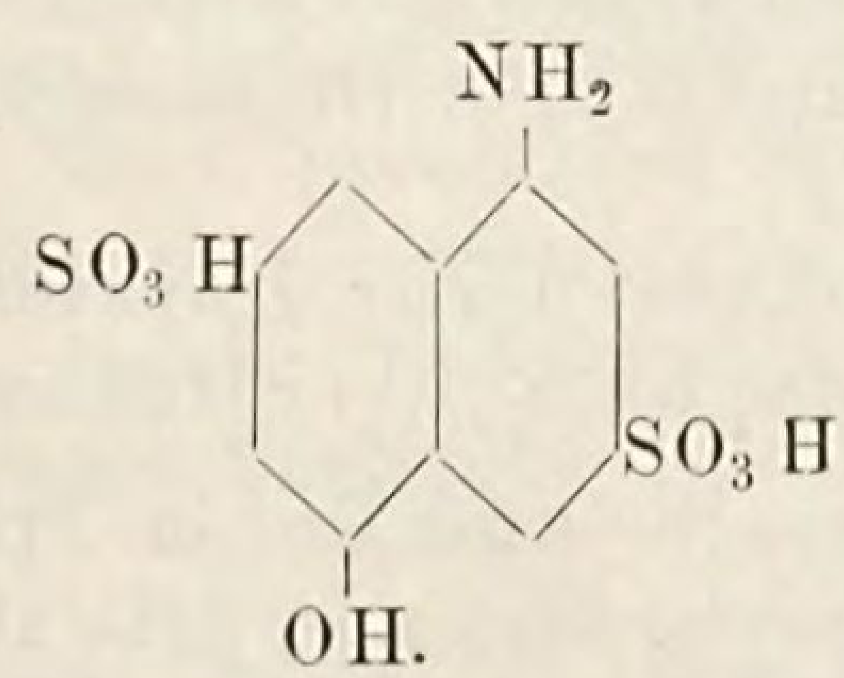
1. Verfahren zur Darstellung von α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure, im Allgemeinen dadurch charakterisirt, dass man aromatische Amidosulfosäuren auf α-Naphtylamin bei höherer Temperatur einwirken lässt.
2. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man p-Sulfanilsäure, o-Toluidin-m-sulfosäure, o-Toluidin-m-sulfosäure, m-Toluylendiaminsulfosäure, Benzidinmono- oder -disulfosäure mit α-Naphtylamin bei Gegenwart oder Abwesenheit von α-Naphtylaminsalzen auf 150 bis 230^0 erhitzt.

Nr. 75432. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 29. März 1891 ab.

Wird die $\beta_1\beta_3$-Naphtalindisulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei nicht zu hoher Temperatur sulfirt, so geht sie in eine neue Naphtalintrisulfosäure über, in der die Sulfogruppe die Stellung $\beta_1\alpha_2\beta_3$ einnehmen. Durch Nitriren in Lösung von concentrirter Schwefelsäure lässt sich aus dieser Naphtalintrisulfosäure eine Mononitrosäure gewinnen, die bei der Reduction eine neue α-Naphtylamintrisulfosäure liefert. In der Natronschmelze tauscht letztere mit grosser Leichtigkeit die in der α-Stellung befindliche Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus und man erhält eine neue Amidonaphtoldisulfosäure. Die Entstehungsart derselben, sowie ihre Spaltungsproducte zeigen, dass sie die folgende Constitution besitzt:



Beispiel: 33 kg naphtalin-$\beta_1\beta_3$-disulfosaures Natron werden in 100 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst und nach Zusatz von 30 kg

60 proc. rauchender Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis aus einer verdünnten Probe auf Zusatz von Kochsalz kein Disulfosäuresalz mehr abgeschieden wird. Man kühlt dann auf 15 bis 20° C. ab und lässt langsam 18 kg einer Salpeterschwefelsäure einlaufen, die 43 Proc. HNO_3 enthält. Sobald die Nitrirung beendet ist, wird mit Wasser verdünnt und die entstandene Lösung mit Kochsalz gesättigt. Die Nitronaphtalintrisulfosäure scheidet sich hierbei als krystallisirter Niederschlag aus. Sie wird abfiltrirt und durch Waschen mit Salzwasser von anhängender Mineralsäure befreit. Die Reduction der Nitrosäure geschieht in bekannter Weise mit Hülfe von Eisen und Essigsäure. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Reductionsflüssigkeit wird die Naphtylamintrisulfosäure mit Kochsalz fast vollständig abgeschieden.

Die α_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure bildet sehr leicht lösliche Salze. Das Natronsalz zeigt eine grüne Fluorescenz. Die Diazoverbindung ist farblos, ziemlich löslich in Wasser, aber leicht mit Kochsalz ausfällbar. Diese Diazoverbindung liefert mit Naphtolen und deren Sulfosäuren sehr blaustichig rothe Farbstoffe, sie lässt sich durch diese Eigenschaft leicht von der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4\beta_3$-trisulfosäure Koch's unterscheiden, deren Diazoverbindung nach Orange ziehende Farbstoffe liefert.

Um die neue Naphtylamintrisulfosäure zu verschmelzen, werden 30 kg derselben mit 90 kg Aetznatron in einem Rührkessel circa sechs Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisirt die Amidonaphtoldisulfosäure aus. Durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser wird dieselbe vollständig rein erhalten.

Der Unterschied der neuen Säure von den bekannten Isomeren ergiebt sich aus nebenstehender Zusammenstellung.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Amidonaphtoldisulfosäure, darin bestehend, dass

a) $\beta_1\beta_3$-Naphtalindisulfosäure nach dem durch Patent Nr. 38281 geschützten Verfahren durch Sulfiren mit rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen unter 120° in Naphtalintrisulfosäure,
b) diese durch Nitrirung und Reduction in Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure und
c) letztere durch Verschmelzen mit Aetzalkalien bei 150 bis 200° C. in $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure übergeführt wird.

Nr. 75710. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_1-sulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 24. September 1893 ab.

Die α-Naphtylamintrisulfosäure, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die α-Naphtylamindisulfosäure des Patents

	In Wasser	Diazoverbindung	Farbstoff mit Nitrodiazobenzol (sauer combinirt)	Farbstoff mit zwei Aequivalent. Nitrodiazobenzol	Farbstoff mit Tetrazodiphenyl
$\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure, Patent Nr. 53023	leicht löslich	ziemlich schwer löslich. Gelb	ziegelroth	nicht darstellbar	grauschwarz
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure, Patent Nr. 62289	sehr leicht löslich	ziemlich schwer löslich. Gelb	bordeaux	nicht darstellbar	röthlich blau
$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, Patent Nr. 67062	schwer löslich	sehr schwer löslich. Gelb	violett	grünblau	blau
$\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtoldisulfosäuren, Witt, Ber. 21, 3479	mässig löslich	nicht darstellbar	keine Reaction mit Diazokörpern		
Neue $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	leicht löslich	sehr leicht löslich. Orange	ponceau	grün	schwärzlich blau

Nr. 40571 erhalten wird, lässt sich durch Erhitzen mit Mineralsäuren, je nach den Versuchsbedingungen, in $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminmonosulfosäure oder in eine bisher unbekannte α-Naphtylamindisulfosäure überführen.

Kocht man die Trisulfosäure mit 50 proc. Schwefelsäure, so werden zwei Sulfogruppen abgespalten, während bei mässigem Erhitzen oder Kochen mit schwächerer Schwefelsäure nur eine Sulfogruppe austritt.

Beispiel I.

45 kg α-naphtylamintrisulfosaures Natron werden mit 10 Thln. einer 40 proc. Schwefelsäure etwa 15 Stunden auf 112 bis 114° erhitzt. Nach dem Sättigen mit Kochsalz krystallisirt die neue α-Naphtylamindisulfosäure in langen farblosen, verfilzten Nadeln aus.

In kaltem Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich. Alkalische Lösungen der Säure zeigen grüne Fluorescenz. Die Säure absorbirt in saurer Lösung 1 Mol. Nitrit, ohne jedoch eine reactionsfähige Diazoverbindung zu bilden. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die Säure leicht zu Azofarbstoffen, welche im Allgemeinen eine gelbere Nüance zeigen als die entsprechenden Farbstoffe der α-Naphtylamindisulfosäure des Patents Nr. 40571.

In der Alkalischmelze liefert die neue Disulfosäure eine bisher unbekannte α-Amidonaphtolmonosulfosäure.

Beispiel II.

32 kg α-naphtylamindisulfosaures Natron werden mit 3 Thln. Aetznatron unter Zusatz von wenig Wasser auf 170 bis 220^0 erhitzt. Sobald schwacher Geruch nach Ammoniak auftritt, giesst man die Schmelze in Wasser, worauf nach dem Ansäuern mit Salzsäure die neue Amidonaphtolmonosulfosäure in prismatischen Täfelchen auskrystallisirt.

Die Reihenfolge der im Vorstehenden beschriebenen Operationen kann auch derart abgeändert werden, dass zuerst eine Sulfogruppe der Naphtylamintrisulfosäure durch Hydroxyl ersetzt und dann eine Sulfogruppe durch Kochen mit Säuren abgespalten wird.

Beispiel III.

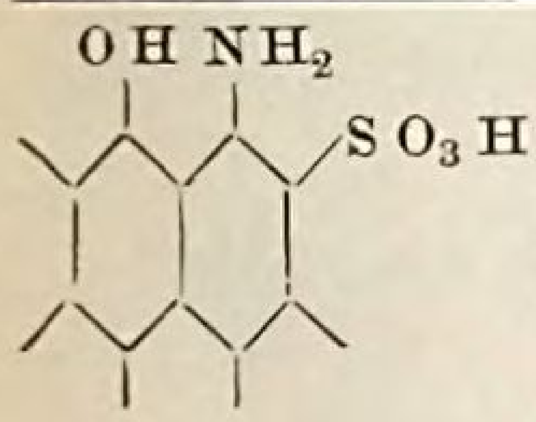
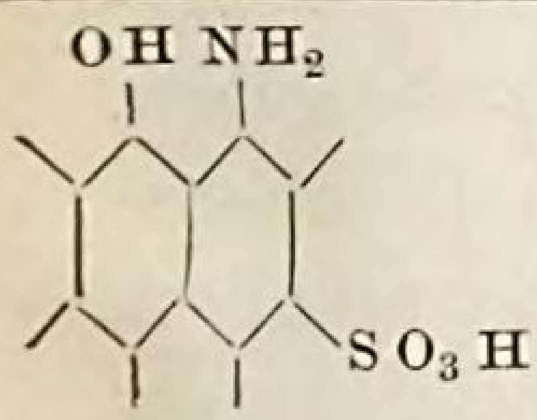
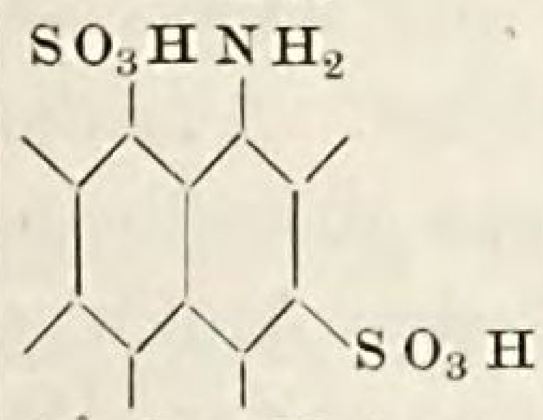
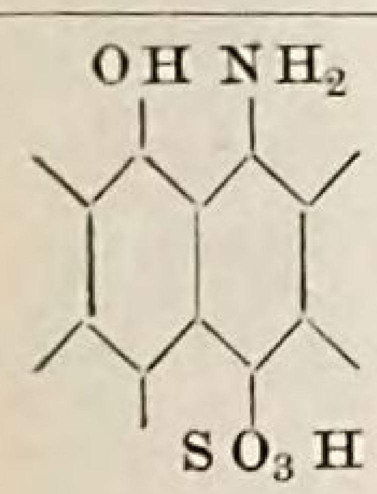
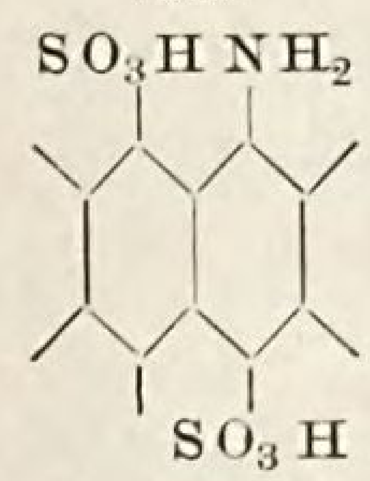
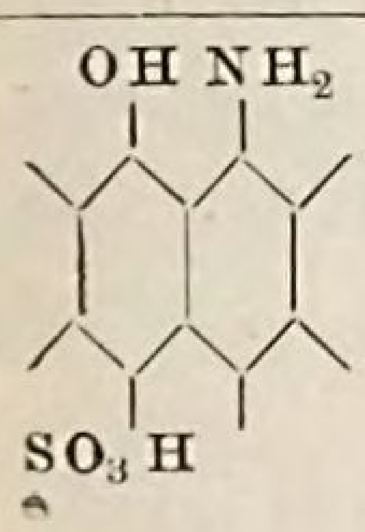
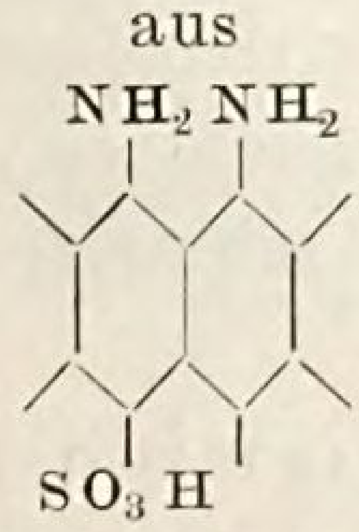
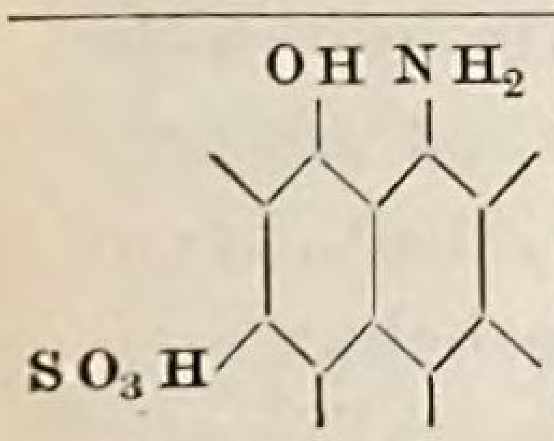
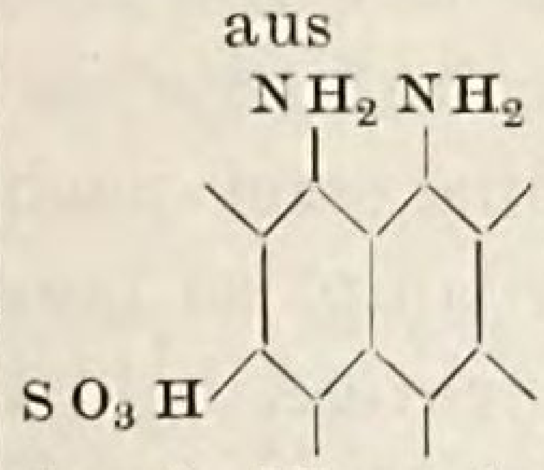
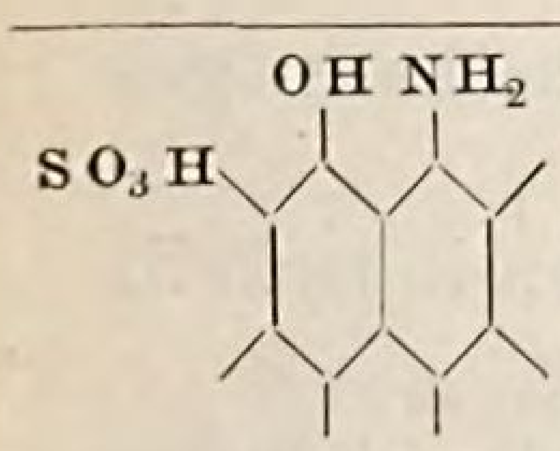
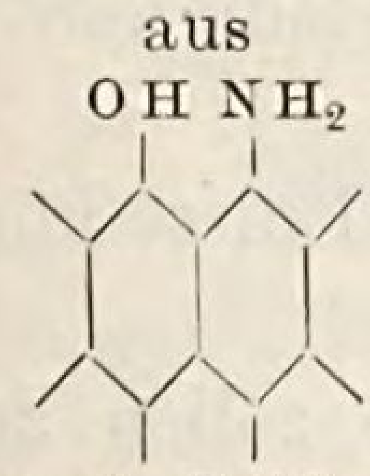
32 kg derjenigen Amidonaphtoldisulfosäure, die man durch Verschmelzen der oben genannten Naphtylamintrisulfosäure ($\alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \alpha_4$) mit Aetzkali erhält, werden mit der 20fachen Menge 50proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Amidonaphtolmonosulfosäure als körniger Niederschlag aus. Die nach etwa sechs Stunden beendete Ueberführung verläuft beinahe quantitativ.

Die neue Sulfosäure ist ein Derivat des $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols. Die Sulfogruppe steht sehr wahrscheinlich in der Stellung β_1. Die neue Säure ist von den bis jetzt bekannten fünf isomeren Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols verschieden und somit die letzte der theoretisch möglichen Isomeren. Ihr technischer Werth liegt in ihrer Combinationsfähigkeit mit Tetrazokörpern, mit denen sie sich zu sehr intensiven und besonders waschechten dunkelblauen Farbstoffen vereinigt, sowie in ihrer Eigenschaft, nach dem Verfahren des Patents Nr. 65651 schwarze Wollfarbstoffe von grosser Echtheit zu liefern.

Die Unterschiede der neuen Säure von den Isomeren ergeben sich aus nebenstehender Tabelle.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_1-sulfosäure aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_1 \alpha_2 \alpha_4$-trisulfosäure, die durch Sulfiren der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure erhalten wird, darin bestehend, dass jene Trisulfosäure durch Erhitzen mit Mineralsäuren über 100^0 C. in α_1-Naphtylamin-$\beta_1 \alpha_4$-disulfosäure übergeführt und letztere mit Aetzalkalien bei 170 bis 220^0 verschmolzen wird.
2. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_1-sulfosäure aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_1 \alpha_2 \alpha_4$-trisulfosäure, darin bestehend, dass diese zuerst durch Schmelzen mit Aetzkali in $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1 \alpha_2$-disulfosäure verwandelt und dann durch Erhitzen mit Mineralsäure über 100^0C. die α_2-Sulfogruppe abgespalten wird.

Constitution	Darstellungsart	Freie Säure	Diazo-verbindung	Die Diazoverbindung giebt mit R-Salz	p-Nitrodiazobenzol sauer combinirt	p-Nitrodiazobenzol färbt sich mit Sodalösung
	neue Säure	zugespitzte flache Prismen (sternförmig gruppirt)	dunkelbraun, schwer löslich	schwarz	rothvioletter Niederschlag	dunkelgrün
	aus  in der Natronschmelze	grosse flache Prismen	orangegelb, schwer löslich	dunkelblau	bordeauxrother Niederschlag	blau
	aus  in der Natronschmelze	zugespitzte Nadeln	orange, schwer löslich	blauroth	bordeauxrother Niederschlag	grünblau
	aus  durch Mineralsäuren	lange Nadeln	braungelb, leicht löslich, nicht ausfällbar	violettbraun	violetter Niederschlag	blauviolett
	aus  durch Mineralsäuren	kurze Nadeln	hellgelb, schwer löslich	bordeaux	bordeauxrother Niederschlag	reingrün
	aus  durch Sulfiren	amorph	hellgelb, leicht löslich	bordeaux	rothvioletter Niederschlag	grünblau.

Nr. 75755. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von aromatisch substituirten Amidodinaphtylmethanen.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 25. März 1893 ab.

Amidosubstituirte Dinaphtylmethane sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Es wurde nun gefunden, dass sich phenylsubstituirte Amidoderivate des Dinaphtylmethans aus den Oxyderivaten des letzteren darstellen lassen, indem man diese mit Anilin und einem Salz desselben, am besten dem Chlorhydrat, auf ca. 180° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct erhält man die freie Base, indem man dasselbe erst alkalisch macht und mit Wasserdampf das überschüssige Anilin entfernt; der Rückstand kann zur vollkommenen Reinigung der Destillation im Vacuum unterworfen werden. Auf diese Weise lässt sich das Diphenyldiamido-β-dinaphtylmethan aus β-Dioxydinaphtylmethan vom Schmelzpunkt 194° (Ber. **26**, 84) leicht in reinem Zustande erhalten. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als β-Naphtylphenylamin; es krystallisirt in grossen breiten Nadeln oder flachen Säulen und schmilzt bei 107° C.

Das auf dieselbe Weise aus Tetraoxydinaphtylmethan vom Schmelzpunkt 252° (Ber. **26**, 85) darstellbare Tetraphenyltetramidodinaphtylmethan lässt sich im Vacuum nicht destilliren. Man kann es aber durch Krystallisation aus Benzol, worin es in der Hitze erheblich leichter löslich ist als in der Kälte, oder aus Spiritus leicht rein erhalten. Es krystallisirt in kleinen Blättchen, die bei 157° schmelzen.

Beispiel zur Darstellung des Diphenyldiamido-β-dinaphtylmethans.

50 kg β-Dioxydinaphtylmethan werden mit 100 kg Anilinöl und 40 kg Anilinsalz circa zwei bis drei Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Hierauf wird die Schmelze in einem Abtreibekessel nach Zusatz von 40 kg Natronlauge von 20 Proc. mit Wasserdampf so lange behandelt, bis kein Anilin mehr übergeht. Der nicht flüchtige, bald krystallinisch erstarrende Rückstand wird nochmals mit Wasser ausgekocht und ist nun direct zur weiteren Verwendung brauchbar.

Die Darstellung des Tetraphenyltetramidodinaphtylmethans geschieht in genau derselben Weise.

Die im Beispiel angegebenen Mengenverhältnisse können innerhalb gewisser Grenzen abgeändert werden.

Die substituirten Amidodinaphtylmethane sollen zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von aromatisch substituirten Amidodinaphtylmethanen, darin bestehend, dass man β-Dioxydinaphtylmethan, Schmelzpunkt 194°, bezw. Tetraoxydinaphtylmethan, Schmelzpunkt 252° (aus Dioxynaphtalin $\beta_1 \beta_4$), nach dem Verfahren des Patents Nr. 14612 mit Anilin und Anilinsalz auf circa 180 bis 200° erhitzt.

Nr. 75962. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 2. Juli 1893 ab.

In der Patentschrift Nr. 70019 ist die $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure beschrieben. Diese Säure verliert beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck beide Amidogruppen und geht unter Aufnahme von zwei Hydroxylgruppen in die bekannte $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure über.

Beispiel: 24 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure werden mit 400 Liter Wasser und 20 kg Aetzkalk in einem eisernen Autoclaven circa sechs Stunden auf 220 bis 240° erhitzt. Hierauf lässt man etwas abkühlen und entfernt das freie Ammoniak durch Oeffnen eines Ventils. Die erkaltete Flüssigkeit wird vom Kalkhydrat abfiltrirt und dann angesäuert. Die Umsetzung erfolgt glatt, so dass die Lösung unmittelbar zur Darstellung von Farbstoffen dienen kann. Zur Abscheidung der Dioxysäure wird die angesäuerte Lösung auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft und mit Kochsalz gesättigt. Man erhält hierbei das Natronsalz der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure in farblosen Krystallen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure durch Erhitzen der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure des Patents Nr. 70019 mit Kalkmilch unter Druck auf Temperaturen innerhalb 200 bis 250° C.

Nr. 76230. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung von α_1-Chlornaphtalin-$\alpha_2 \beta_1 \beta_4$-trisulfosäure aus α-Chlornaphtalin oder $\alpha_1 \alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 28. November 1893 ab.

Die α-Chlornaphtalintrisulfosäure entsteht durch Erhitzen von α-Chlornaphtalin oder $\alpha_1 \alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure. Sie enthält grössere Mengen der von Armstrong und

Wynne (Proc. Chem. 1890, p. 125) durch Ersatz der Amidogruppe in der $\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_4$-Naphtylamintrisulfosäure durch Chlor dargestellten Chlornaphtalintrisulfosäure ($Cl : SO_3H : SO_3H : SO_3H = \alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \beta_4$), denn die aus ihr durch Erhitzen mit Natronlauge dargestellte Naphtoltrisulfosäure liefert beim Nitriren in reichlicher Ausbeute Naphtolgelb S.

Beispiele für die Darstellung der Chlornaphtalintrisulfosäure.

a) 1 Thl. α-Chlornaphtalin wird mit 5 Thln. 45 proc. Oleum acht Stunden auf 80° erhitzt. Durch Behandeln der Reactionsmasse mit Wasser und Baryumcarbonat erhält man das Barytsalz und aus diesem durch Umsetzung mit Soda das Natronsalz der Chlornaphtalintrisulfosäure, noch verunreinigt mit einer gewissen Menge des Natronsalzes der Disulfosäure.

b) 1 Thl. $\alpha_1 \alpha_2$-chlornaphtalinsulfosaures Natron wird mit 5 Thln. 20 proc. Oleum acht Stunden auf 170° erhitzt. Die Aufarbeitung der Reactionsmasse nach a) ergiebt chlornaphtalintrisulfosaures Natron.

Dasselbe stellt ein weisses, in Wasser leicht lösliches und daraus durch Kochsalz wieder fällbares Pulver dar. Durch Umkrystallisiren aus sehr wenig heissem Wasser erhält man es in mikroskopischen Nädelchen mit 4 Mol. Krystallwasser. Die technische Verwerthbarkeit der Chlornaphtalintrisulfosäure ergiebt sich aus ihrer Ueberführbarkeit in diejenige Naphtoltrisulfosäure, welche beim Nitriren Naphtolgelb S liefert.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Chlornaphtalintrisulfosäure durch Erhitzen von α-Chlornaphtalin oder $\alpha_1 \alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 80 bis 180°.

Nr. 76396. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \beta_3$- und $\alpha_1 \beta_4$-Chlornaphtalinsulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Vom 31. December 1893 ab.

Bislang wurden durch Sulfuriren von α-Chlornaphtalin nur die $\alpha_1\alpha_2$- und $\alpha_1\alpha_3$-Chlornaphtalinsulfosäuren erhalten. (Beilstein, 2. Aufl., 2, 153; Arnell, Ber. **16**, 570; Ber. **17**, R. 47; Armstrong und Wynne, Ber. **24**, R. 714.) Es ist nun gelungen, durch Behandeln des α-Chlornaphtalins mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur auch die $\alpha_1 \beta_3$- und $\alpha_1 \beta_4$-Chlornaphtalinsulfosäuren darzustellen.

Erwärmt man 1 Thl. α-Chlornaphtalin unter Umrühren mit 1 bis $1^1/_2$ Thln. Schwefelsäure von 66° B. mehrere Stunden auf 160 bis 170°, so bildet sich ein Gemenge von $\alpha_1\beta_3$- und $\alpha_1\beta_4$-Chlornaphtalinsulfosäure.

Aus der Reactionsmasse werden nach bekannter Methode die Alkalisalze der betreffenden Sulfosäuren erhalten, die durch fractionirte Krystallisation von einander zu trennen sind. Auch durch Neutralisiren der Sulfirungsmasse mit Alkali oder durch Ausfällen mit Kochsalz oder Chlorkalium können die entsprechenden Salze abgeschieden werden.

Die Eigenschaften der Salze stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein. Das Kaliumsalz der $\alpha_1\beta_3$-Chlornaphtalinsulfosäure ist leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem löslich. Es krystallisirt in wasserfreien Blättchen. Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich in kaltem wie in heissem Wasser und krystallisirt in Blättchen mit 1 Mol. Wasser.

Das in kaltem Wasser leicht lösliche Kaliumsalz der $\alpha_1\beta_4$-Chlornaphtalinsulfosäure bildet feine Nadeln oder Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. Das Baryumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in Blättern, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Die Bildung von $\alpha_1\beta_3$- und $\alpha_1\beta_4$-Chlornaphtalinsulfosäure wurde noch durch Herstellung der Sulfonamide bewiesen. Das aus dem am schwersten löslichen Kalium- oder Baryumsalz gewonnene Amid schmilzt bei 216°, das andere bei 186 bis 187°.

Die Säuren können nach verschiedener Richtung hin verwendet werden, so z. B. zur Darstellung der entsprechenden Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren durch Verschmelzen mit Alkali bezw. Ammoniak oder zur Gewinnung von Naphtoldisulfosäuren durch Sulfiren und Verschmelzen der gebildeten Chlornaphtalindisulfosäuren mit Alkalien.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_3$- und $\alpha_1\beta_4$-Chlornaphtalinmonosulfosäure durch Erhitzen von 1 Thl. α-Chlornaphtalin mit der gleichen bis anderthalbfachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auf 160 bis 170°.

Nr. 76414. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von zweifach substituirten m-Naphtylendiaminsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patent Nr. 75296 vom 12. April 1893. — Vom 8. Juni 1893 ab.

Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatents die dort verwendeten Naphtylamin-m-sulfosäuren durch die α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, sowie die α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure (s. Täuber, „Die Sulfosäuren der beiden Naphtylamine und der beiden Naphtole", Berlin 1892, S. 8), so gelangt man ebenfalls zu Derivaten des durch aromatische Alkyle zweifach und zwar symmetrisch substituirten m-($\alpha_1\beta_2$)-Naphtylendiamins.

Man braucht nur im Beispiele des Hauptpatents die α-Naphtylamin-ε-disulfosäure durch die gleichen Mengen der genannten beiden Säuren

ohne weitere Aenderungen der Versuchsbedingungen zu ersetzen und mit Anilin und salzsaurem Anilin zu erhitzen. An Stelle des Anilins und der Anilinsalze können andere aromatische Amine, z. B. p-Toluidin und p-Toluidinsalz, Verwendung finden. Die so erhaltenen Säuren, die Diphenyl-(Di-p-tolyl)-$\alpha_1 \beta_2$-naphtylendiamin-β_3-sulfosäure und Diphenyl-(Di-p-tolyl)-$\alpha_1 \beta_2$-naphtylendiamin-β_4-sulfosäure, sind in Wasser, selbst in heissem, fast unlöslich, ebenso in Alkohol. Ihre Natronsalze sind leicht löslich in Wasser und lassen sich durch Kochsalz aussalzen. In Alkohol lösen sich die Natronsalze ebenfalls leicht auf; die alkoholischen Lösungen zeigen eine intensive blaue Fluorescenz.

Der Unterschied zwischen den einzelnen Säuren tritt in ihren Farbstoffen mit Nitrosoverbindungen hervor. Die Farbstoffe aus Diphenyl-(tolyl)-$\alpha_1 \beta_2$-naphtylendiamin-β_3-sulfosäure sind im Allgemeinen rothstichiger als die entsprechenden Derivate aus den isomeren β_4-Sulfosäuren. Ferner sind die Farbstoffe aus den Ditolylnaphtylendiaminsulfosäuren etwas blauer als die Diphenylderivate.

Patentansprüche:

1. Die Ausführung des durch Anspruch 1. des Hauptpatents Nr. 75296 geschützten Verfahrens zur Darstellung von zweifach substituirten Naphtylendiaminen bezw. deren Sulfosäuren unter Verwendung von α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure oder α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure.
2. Die Ausführung des durch vorstehenden Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von Anilin und p-Toluidin.

Nr. 76438. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\alpha_4 \beta_2 \beta_3$-trisulfosäure aus α_1-Nitronaphtalin-$\alpha_4 \beta_2$-disulfosäure mittelst Sulfiten.

Alfred Fischesser u. Co. in Lutterbach bei Mülhausen (Elsass).

Vom 22. August 1893 ab.

Beim Behandeln gewisser Nitronaphtalinsulfosäuren mit schwefligsauren Salzen werden nicht, wie zu erwarten war, die entsprechenden Amidonaphtalinsulfosäuren gebildet, sondern neben der Reduction der Nitrogruppe erfolgt zugleich der Eintritt einer Sulfogruppe in den Naphtalinkern, so dass eine Amidonaphtalinsulfosäure entsteht, die eine Sulfogruppe mehr enthält, als die angewendete Nitronaphtalinsulfosäure. Diese Reaction gelingt nicht bei allen Nitronaphtalinsulfosäuren; je nach der Natur derselben entsteht bald die entsprechende, bald die um eine Sulfogruppe reichere Amidosäure. Genauer wurde die Reaction zunächst an der α_1-Nitronaphtalin-$\beta_2 \alpha_4$-disulfosäure (Patent Nr. 45776 und Nr. 52724) verfolgt und gefunden, dass dieselbe hierbei in die α_1-Naphtylamin-$\alpha_4 \beta_2 \beta_3$-trisulfosäure des Patents Nr. 56058 übergeführt

wird. Zur Umwandlung kann man alle wasserlöslichen neutralen oder sauren Sulfite benutzen; aus praktischen Gründen wendet man vor Allem das Natriumbisulfit an und verfährt beispielsweise wie folgt:

Beispiel: 50 kg α_1-nitronaphtalin-$\alpha_4\beta_2$-disulfosaures Natron werden in 500 Liter heissem Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 75 kg Natriumbisulfit versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich tief orangegelb; man erwärmt, bis diese Färbung in Hellgelb übergegangen ist, übersättigt hierauf stark mit Salzsäure und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Man lässt dann die Flüssigkeit erkalten, wobei — eventuell nach weiterem Einengen — das in Salzlösung schwer lösliche saure Natronsalz der α_1-Naphtylamin-$\alpha_4\beta_2\beta_3$-trisulfosäure auskrystallisirt. Dasselbe besitzt nach dem Trocknen bei 120° die Zusammensetzung

$$C_{10}H_4 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \\ (SO_3Na)_2. \end{cases}$$

Ein Vergleich der auf diese Weise dargestellten Naphtylamintrisulfosäure mit der nach dem Verfahren des Patents Nr. 56058 erhaltenen ergab die völlige Identität beider Producte.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\alpha_4\beta_2\beta_3$-trisulfosäure durch Reduction der α_1-Nitronaphtalin-$\alpha_4\beta_2$-disulfosäure mittelst schwefligsauren Salzen.

Nr. 76595. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol aus α-Naphtylamin.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Zusatz zum Patent Nr. 74879 vom 12. Juli 1892. — Vom 31. August 1892 ab.

Bei der Darstellung von α-Naphtol aus α-Naphtylamin lassen sich die im Hauptpatent angeführten Säuren mit dem gleichen Erfolg durch Phosphorsäure, saure schwefelsaure Salze, sowie auch durch wässerige Lösungen von Chlorzink und Chloraluminium ersetzen.

Das Verfahren schliesst sich im Uebrigen eng an dasjenige des Hauptpatents an.

Beispiele:

1. 40 kg phosphorsaures α-Naphtylamin werden mit 100 bis 200 kg Wasser eine bis vier Stunden im Autoclaven auf 210° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das α-Naphtol als fester Kuchen am Boden des Gefässes abgeschieden.

2. 30 kg α-Naphtylamin werden mit einer Lösung von 55 kg saurem Natriumsulfat in 150 kg Wasser eine bis vier Stunden auf 210° im Autoclaven erhitzt.

3. 15 kg α-Naphtylamin werden mit 150 kg Chlorzinklösung (20 proc.) eine bis vier Stunden auf 200° im Autoclaven erhitzt.

4. 15 kg α-Naphtylamin werden mit 150 kg Aluminiumchloridlösung (20 proc.) eine bis vier Stunden auf 200° im Autoclaven erhitzt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von α-Naphtol aus α-Naphtylamin durch Erhitzen desselben mit verdünnter Phosphorsäure, wässerigen Lösungen saurer schwefelsaurer Salze, Chlorzink und Chloraluminium im Autoclaven auf hohe Temperaturen.

Nr. 77118. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure aus α-Naphtylamin durch aromatische Amidosulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 30. Juli 1892 ab.

An Stelle der in dem Verfahren des Hauptpatents angewendeten Amidosulfosäuren der Benzolreihe können auch Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins zur Anwendung gelangen. Die besten Resultate wurden bislang mit der Naphthionsäure ($NH_2 : SO_3H = \alpha_1\alpha_2$) und der β-Naphtylamin-α-monosulfosäure ($NH_2 : SO_3H = \beta_1\alpha_4$) erzielt. Auch beim Erhitzen dieser Säuren mit α-Naphtylamin entstehen nicht, wie man hätte erwarten sollen, Sulfosäuren secundärer Amine (Dinaphtylaminsulfosäuren), sondern es bildet sich ausschliesslich die α-Naphtylamin-o-sulfosäure; dies ergab sich aus den Eigenschaften der Säure und der Analyse ihrer Salze:

Gefunden für das wasserfreie Natriumsalz des Reactionsproductes von α-Naphtylamin auf		Berechnet für α-naphtylaminmonosulfosaures Natrium
Naphthionsäure	β-Naphtylaminsulfosäure	
9,32 Proc. Na.	9,29 Proc. Na.	9,39 Proc. Na.

Wie beim Verfahren des Hauptpatents die Sulfogruppe aus dem Benzolkern in den Naphtalinkern übertritt, so wandert demnach auch beim Erhitzen der Naphtylaminsulfosäuren mit α-Naphtylamin die Sulfogruppe aus dem einen Naphtalinkern in den anderen.

Dass auch bei Verwendung von Naphthionsäure eine derartige Wanderung der Sulfogruppe und nicht nur eine blosse Umlagerung derselben aus der Parastellung in die Orthostellung zur Amidogruppe stattfindet, ergiebt sich aus der Thatsache, dass die reine Naphthionsäure beim Erhitzen für sich oder in indifferenten α-naphtylaminfreien Verdünnungsmitteln nicht in die α-Naphtylamin-o-sulfosäure übergeht und dass sich andere Naphtylaminsulfosäuren, vor Allem auch Sulfosäuren des β-Naphtylamins, in diesem Verfahren an Stelle der Naphthionsäure verwenden lassen.

Beispiel: 100 Gewichtstheile getrocknete und fein gepulverte Naphthionsäure werden mit 400 Gewichtstheilen α-Naphtylamin auf 170 bis 190° erhitzt; durch beständiges Umrühren sorgt man dafür, dass sich die Naphthionsäure in möglichst feiner Vertheilung im geschmolzenen Naphtylamin befindet. Nach etwa sechs Stunden ist die Bildung der α-Naphtylamin-o-sulfosäure beendet. Man kocht die Schmelze mit Wasser auf, neutralisirt mit Ammoniak und trennt die wässerige Flüssigkeit vom geschmolzenen α-Naphtylamin und Dinaphtylamin.

Aus der so erhaltenen wässerigen Lösung krystallisirt beim Erkalten das α-naphtylamin-o-sulfosaure Ammonium in Gestalt weisser Täfelchen aus, während etwa unverändertes naphthionsaures Ammonium in den Mutterlaugen bleibt und daraus wieder isolirt werden kann.

Es werden so aus 100 Thln. Naphthionsäure 54 Thle. der isomeren α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure erhalten. In ganz analoger Weise und unter Erzielung nahezu derselben Ausbeute lässt sich auch die β-Naphtylamin-α-monosulfosäure in die α_1-Naphtylamin-β_1-sulfosäure überführen. Wie im Verfahren des Hauptpatents, so können auch hier Gemenge von α-Naphtylamin mit salzsaurem α-Naphtylamin und in diesem Falle auch die Salze der Naphtylaminsulfosäuren Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der in dem zweiten Anspruch des Hauptpatents Nr. 75319 genannten Amidosulfosäuren, wie Sulfanilsäure etc., hier die α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure unter Benutzung des durch das Patent Nr. 56563 geschützten Verfahrens oder die β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure zur Anwendung bringt und diese Säuren mit α-Naphtylamin bei Gegenwart oder Abwesenheit von α-Naphtylaminsalzen auf 160 bis 230° erhitzt.

Nr. 77157. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_3$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure aus $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 27. März 1892 ab.

Wird die α-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure (II. der Patentschrift Nr. 41957) mit Aetznatron verschmolzen, so entsteht als erstes Einwirkungsproduct die α_1-Amido-β_3-naphtol-α_2-monosulfosäure. Diese Säure ist in Wasser sehr schwer löslich. Ihre Salze sind leicht löslich und krystallisiren leicht. Die Fluorescenz ihrer Lösungen ist blauviolett. Durch Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur

unter Druck entsteht leicht und quantitativ eine bis jetzt nicht bekannte Diamidonaphtalindisulfosäure.

Zur Darstellung derselben verfährt man wie folgt:

100 kg α_1-Amido-β_3-naphtol-α_2-monosulfosäure werden in einem Druckkessel mit 80 kg wässerigem Ammoniak vom spec. Gewicht 0,910 bei einer Temperatur von 170 bis 180° während 12 bis 15 Stunden erhitzt.

Nach dem Erkalten des Kessels ist der Inhalt desselben zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrt, bestehend aus dem Ammoniaksalz der neu entstandenen Naphtylendiaminsulfosäure. Die Säure kann sofort, ohne weitere Reinigung, zur Darstellung von Farbstoffen benutzt werden.

Die freie Naphtylendiaminsulfosäure ($\alpha_1 \beta_2 \alpha_3$) ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leichter löslich und bildet ein weisses Pulver. Aus heiss gesättigten wässerigen Lösungen scheidet sie sich in kleinen Nädelchen ab.

Die Ammoniak-, Natron- und Kalksalze der Säure krystallisiren aus Wasser leicht in grossen Tafeln und sind darin ziemlich schwer löslich.

Die Naphtylendiaminsulfosäure nimmt beim Diazotiren 2 Mol. salpetrige Säure auf. Nach kurzem Stehen der Tetrazoverbindung beginnt jedoch schon bei 0° eine lebhafte Gasentwickelung, indem eine Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. Die Tetrazoverbindung der Naphtylendiaminsulfosäure ist leicht löslich, dagegen scheidet sich die durch Ersatz einer Diazogruppe durch OH entstehende Diazonaphtolsulfosäure als Niederschlag ab. Die Naphtylendiaminsulfosäure verbindet sich sowohl in essigsaurer wie in alkalischer Lösung leicht mit Diazo- und Tetrazokörpern zu neuen Farbstoffen, von denen einige ein hervorragendes technisches Interesse bieten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure, darin bestehend, dass man die durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure II des Patents Nr. 41957 mit Aetznatron erhaltene $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure mit wässerigem Ammoniak auf 170 bis 180° erhitzt.

Nr. 77285. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure aus α_1-Naphtylamin-$\alpha_3 \alpha_4$-disulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 26. Juni 1892 ab.

Nitrirt man die Naphtalin-$\alpha_1 \alpha_2$-disulfosäure (Patent Nr. 70296) und reducirt die entstandene Nitronaphtalindisulfosäure, so gelangt man zu einer Naphtylamindisulfosäure, die beim Verschmelzen mit Alkalien

bei Temperaturen über 200° glatt in die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure übergeht. Die verwendete Naphtylamindisulfosäure, die sich in der Patentschrift Nr. 70857 beschrieben findet, muss daher die Substituenten sämmtlich in α-Stellungen enthalten und als α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure angesprochen werden; sie verhält sich analog der α-Naphtylamindisulfosäure S, die ebenfalls beim Verschmelzen mit Alkalien die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure liefert (Patent Nr. 71836).

Beispiel: 1 Thl. α_1-naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosaures Natrium wird mit 3 Thln. 60 proc. Natronlauge im Druckkessel 24 Stunden lang auf 250° erhitzt. Die Schmelze wird in der nöthigen Menge 20 proc. Salzsäure gelöst; beim Erkalten krystallisirt das $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monosulfosaure Natrium aus.

Man kann auch in offenen Gefässen arbeiten und statt Natron Kali anwenden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure oder die Salze dieser Säure in offenen oder geschlossenen Gefässen mit Alkalien auf Temperaturen über 200° erhitzt.

Nr. 77446. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtolmonosulfosäuren aus halogensubstituirten Naphtalinmonosulfosäuren.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Zusatz zum Patent Nr. 74744 vom 22. Januar 1893.
Vom 14. Februar 1893 ab.

Ueber das Verhalten der halogensubstituirten Naphtalinmonosulfosäuren gegen wässerige Alkalien bei höherer Temperatur liegen bis jetzt, abgesehen von der Meldola'schen Notiz, Ber. 1879 (12), 1965, in der Literatur keine Angaben vor. Versuche, welche in diesem Sinne mit den Sulfoderivaten des α-Chlor- und Bromnaphtalins angestellt wurden, haben nun gezeigt, dass in diesen Säuren viel leichter das Halogen, als die Sulfogruppe unter Austausch gegen Hydroxyl eliminirt wird, und man somit, von diesen ausgehend, in einfacher Weise zu den entsprechenden Sulfosäuren des α-Naphtols gelangen kann. Dieser nämliche Erfindungsgedanke liegt auch dem Patent Nr. 74744 zu Grunde, insofern es sich in beiden Fällen um den Ersatz des Chlors durch die Hydroxylgruppe mittelst der Alkalischmelze behufs Darstellung von α-Naphtolsulfosäuren aus α-Chlornaphtalinsulfosäuren handelt.

Beispiele für die Darstellung der Nevile-Winther'schen α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure und der Cleve'schen α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure aus den entsprechenden α-Chlornaphtalinsulfosäuren.

I. Darstellung der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure.

Es werden 8 kg Natronsalz der $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure mit 32 kg 25 proc. Natronlauge fünf Stunden im Druckkessel auf 200 bis 220° erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Abfiltriren von ausgeschiedenen Verunreinigungen auf ein Gewicht von 60 kg eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure als wenig gefärbte krystallinische Masse ab. Durch einmaliges Umlösen aus 90 proc. Alkohol kann es völlig rein erhalten werden.

Die Menge und Concentration der angewendeten Natronlauge, die Länge der Einwirkungsdauer und die Temperatur können hierbei innerhalb weiter Grenzen verändert werden, auch können statt Natron Kali oder die alkalischen Erden angewendet werden.

Soll das α-naphtolsulfosaure Natron weiter verarbeitet werden, so wird man in den meisten Fällen gleich die verdünnte, angesäuerte und filtrirte Schmelze verwenden können, deren Gehalt an Naphtolsulfosäure man durch Titriren einer Probe mit Diazobenzolchlorid in bekannter Weise feststellen kann.

Die Identität der aus der $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure dargestellten α-Naphtolsulfosäure mit der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure von Nevile und Winther ergiebt sich daraus, dass die Eisenchloridreaction, die Nitrosoverbindung und die Azofarbstoffe der beiden Säuren gleich sind.

Die der $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure entsprechende Bromnaphtalinsulfosäure, welche z. B. durch Sulfurirung von α-Bromnaphtalin mit Oleum bei niedriger Temperatur dargestellt werden kann, verhält sich beim Erhitzen mit Natronlauge wie die $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure. Sie tauscht dabei das Brom gegen die Hydroxylgruppe aus und geht in α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure über.

Die mit diesen Ergebnissen im Widerspruch stehende Notiz von Raphael Meldola (Ber. 1879 (**12**), 1965), dass beim Schmelzen des bromnaphtalinsulfosauren Natriums mit Aetznatron kein Bromnaphtol, sondern nur harzige Zersetzungsproducte erhalten werden, bezieht sich jedenfalls nur auf einen bei hoher Temperatur und mit wasserfreiem Aetznatron vorgenommenen Versuch.

II. Darstellung der α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure.

10 kg $\alpha_1\alpha_3$-chlornaphtalinsulfosaures Natrium werden mit 40 kg 8 proc. Natronlauge sechs Stunden auf 240 bis 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Salzsäure neutralisirt, filtrirt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft; nach längerem Stehen wird die krystallinische Ausscheidung aufs Filter gebracht, abgepresst und getrocknet. Die Eigenschaften der Säure stimmen mit denjenigen der $\alpha_1\alpha_3$-Naphtolsulfosäure aus $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure oder aus

$\alpha_1\alpha_3$-Naphtalindisulfosäure überein. Die Säure liefert mit Diazoverbindungen säurebeständige Azofarbstoffe, die in der Nüance blaustichiger sind, als die entsprechenden Farbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure (Erdmann, Ann. **247**, 343 und Friedländer, Theerfarben **1**, 393, Anmerkung).

Eisenchlorid färbt die stark verdünnte Lösung des Natriumsalzes rothviolett.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtolmonosulfosäuren, darin bestehend, dass man nach dem Verfahren des Patents Nr. 74744 wässerige Lösungen von Alkalien auf halogensubstituirte Naphtalinmonosulfosäuren bei höherer Temperatur einwirken lässt.
2. Als besondere Ausführungsformen des allgemeinen, nach dem ersten Anspruch geschützten Verfahrens die Darstellung von Nevile-Winther'scher $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure und von Cleve'scher α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure aus den entsprechenden halogensubstituirten Naphtalinsulfosäuren, darin bestehend, dass diese Naphtalinmonosulfosäuren mit wässerigen Lösungen von Alkalien erhitzt werden.

Nr. 77522. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 18. October 1892 ab.

Die Sulfosäure des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins, dessen Darstellung und Eigenschaften in der Patentschrift Nr. 74782 näher angegeben sind, besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich direct auf Wolle fixiren zu lassen und unter Einwirkung von Chromsäure eine echte braunschwarze Färbung zu erzeugen.

Die Bildung der Sulfosäuren erfolgt durch Sulfurirung zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser aber bei einer Temperatur von 80 bis 100°, welche so lange eingehalten wird, bis ein in Wasser gegossener Tropfen des Sulfurirungsgemisches sich zu lösen beginnt und durch verdünntes Ammoniak vollkommen in Lösung geht. Man giesst hierauf die Schmelze in Wasser und Eis, filtrirt die ausgeschiedene Sulfosäure ab, presst und führt sie in das Natronsalz über.

Durch Anwendung von schwach rauchender Säure lässt sich das β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin schon bei bedeutend niedriger Temperatur in Sulfosäure überführen. Bei höherer Temperatur entstehen leicht höher sulfurirte Producte.

Eine Analyse des Natronsalzes der mittelst gewöhnlicher Schwefelsäure bei 80 bis 100° dargestellten Sulfosäure ergab folgende Zahlen:

1,1878 g Substanz ergaben . . 0,9702 g $BaSO_4$.
Hieraus ergeben sich 11,21 Proc. S.
Berechnet auf Disulfosäure . . 11,34 Proc. S.

Die Säure ist also eine Disulfosäure.

Beispiel: 20 kg β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin werden in 80 kg 66 gräd. Schwefelsäure allmählich eingetragen. Hierauf steigert man die Temperatur auf 80 bis 90° und hält so lange darauf, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser zu lösen beginnt und in verdünntem Ammoniak klar löslich ist. Man lässt erkalten, giesst auf so viel Eis, als zur Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 20° nöthig ist, filtrirt die ausgeschiedene Sulfosäure ab, wäscht, da die Säure in viel Wasser löslich ist, mit wenig Wasser nach, löst hierauf in Soda und dampft die Lösung zur Trockne.

Eigenschaften der Disulfosäure des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins:

Die freie Säure löst sich in reinem Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Schwefelsäure und Salzlösungen schwer.

Das Natronsalz bildet gelbe Blättchen, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und färbt sich an der Luft allmählich grün.

Das Ammoniaksalz bildet schwer lösliche Blättchen, im Uebrigen ist sein Verhalten dem des Natronsalzes ähnlich.

Das Kalksalz ist in Wasser noch schwerer löslich, als die beiden vorher beschriebenen Salze, und scheint ebenfalls in Blättchen zu krystallisiren.

Die Lösung eines Salzes in Wasser giebt mit Eisenchlorid einen grünen Niederschlag, der beim längeren Stehen oder rascher beim Erhitzen und besonders bei Ueberschuss von Eisenchlorid rothbraun wird.

Diese Sulfosäure soll theils für sich zum Färben, theils zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins, darin bestehend, dass man dieses der Einwirkung gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure so lange unterwirft, bis

1. eine in Wasser gegossene Probe sich in verdünntem Ammoniak klar löst, und
2. eine in viel Wasser gegossene Probe sich ohne Zusatz eines Alkalis löst.

Nr. 77596. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von β_1-Naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

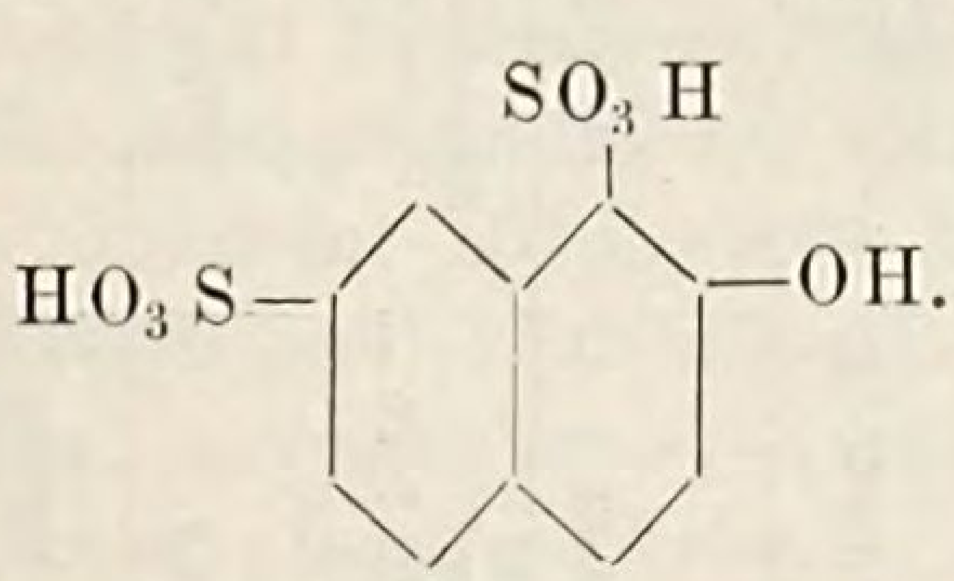
Vom 31. December 1893 ab.

Während bekanntlich beim Behandeln von β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure als erstes

Sulfirungsproduct ausschliesslich β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure entsteht (Patent Nr. 44079; Weinberg, Ber. 20, 2911; Armstrong und Wynne, Proceedings 1890, p. 127), verläuft der Process vollkommen anders bei Anwendung von Schwefelsäurechlorhydrin als Sulfirungsmittel. Die zweite Sulfogruppe tritt dann in die α-Orthostellung zur Hydroxylgruppe, man erhält glatt die β_1-Naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure.

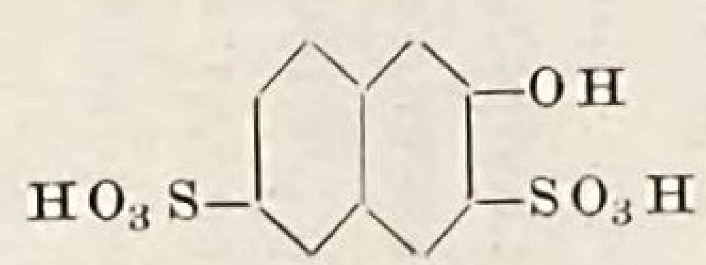
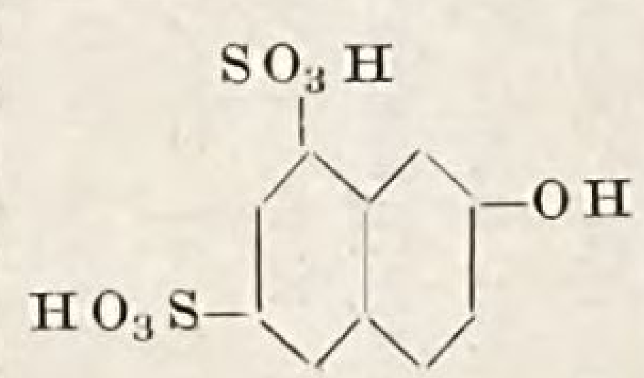
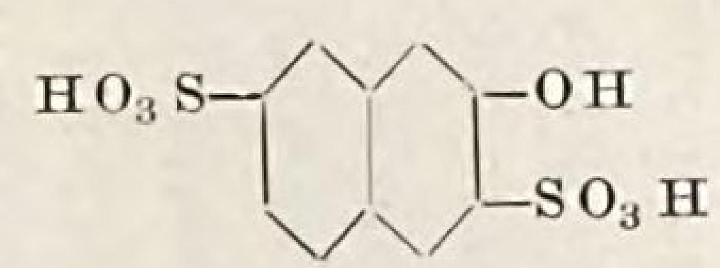
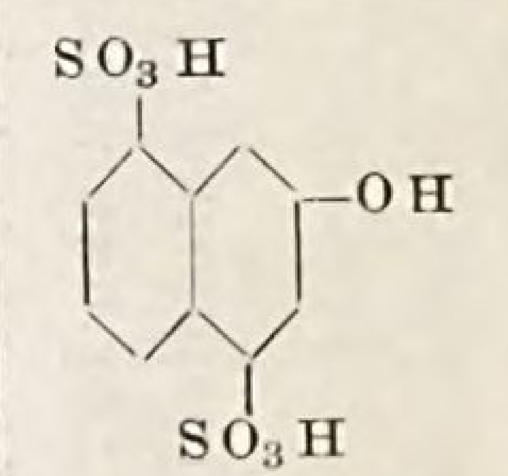
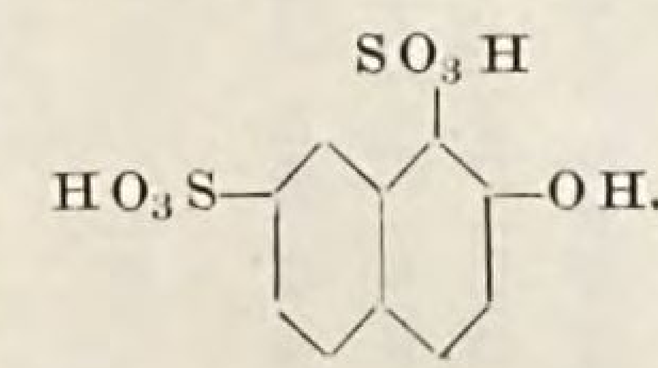
Beispiel: 1 Thl. β_1-naphtol-β_4-monosulfosaures Natrium F wird unter Kühlung allmählich in 3 Thle. technisches (70 proc.) Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen, wobei unter starkem Schäumen Salzsäure in Strömen entweicht. Es wird dann noch so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis sich eine herausgenommene Probe nach dem Uebersättigen mit Sodalösung nicht mehr mit Diazobenzolchlorid kuppelt. Dies ist nach einem Tage der Fall. Die Sulfirungsmasse wird nun in Eiswasser eingetragen, kalt mit Kalkmilch neutralisirt, die Lösung vom ausgeschiedenen Gyps durch Filtration getrennt und das Calciumsalz in üblicher Weise mit Pottasche in das Kaliumsalz übergeführt und die Lösung desselben zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung desselben wird durch Chlorkalium das Kaliumsalz in derben Krystallen wieder abgeschieden, durch Zusatz von Kochsalz fallen Nadeln; mit Chlorbaryum entsteht ein in schönen Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwer lösliches Baryumsalz. Beim längeren Kochen mit verdünnten (20 proc.) Mineralsäuren wird die in α-Stellung befindliche Sulfogruppe abgespalten, und es bildet sich β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure F zurück. Die Lösungen der Salze der neuen Säure fluoresciren schwach blau. Durch Erhitzen mit Ammoniak und Chlorammonium entsteht aus ihr eine neue β-Naphtylamindisulfosäure, die beim Abspalten der Amidogruppe (durch Diazotiren, Ueberführen der Diazoverbindung in die Hydrazinverbindung und Kochen der letzteren mit Kupfervitriollösung) in Naphtalin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure übergeht. Das Disulfochlorid dieser Naphtalindisulfosäure schmolz bei 122 bis 123° und war identisch mit dem von Armstrong und Wynne (Proceedings 1890, p. 126) dargestellten Naphtalin-$\alpha_1\beta_4$-disulfochlorid vom Schmelzpunkt 122,5°

Hieraus ergiebt sich die Constitution der neuen β-Naphtoldisulfosäure:



Ihre Eigenschaften finden sich im Vergleich zu denen der isomeren Säuren in umstehender Tabelle zusammengestellt.

Die neue Säure soll entweder direct oder nach ihrer Weitersulfirung in Amidonaphtalinsulfosäuren übergeführt werden, die zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen.

	β-Naphtoldisulfosäure R	β-Naphtoldisulfosäure G	β-Naphtoldisulfosäure F	β-Naphtoldisulfosäure C	Neue β-Naphtoldisulfosäure
Alkalisalze	Na-Salz: krystallisirt in traubenförmigen Warzen, die aus sehr kleinen Nädelchen bestehen, und ist leicht löslich in Wasser	Na-Salz: weisse rhombische Täfelchen oder Prismen, sehr leicht löslich. K-Salz: schwerer löslich	Na-Salz: in Wasser sehr leicht lösliches, durch Alkohol fällbares gelbliches Pulver	Na-Salz: leicht löslich	Na-Salz: leicht lösliche feine Nadeln. K-Salz: leicht, aber schwerer als das Na-Salz löslich, derbe Krystalle
Baryumsalz	leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser	sehr leicht lösliche Prismen	Prismen; einmal ausgeschieden, selbst in siedendem Wasser schwer löslich	—	in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter lösliche glänzende, büschelförmig vereinte Nadeln
Fluorescenz der Salzlösungen	blaugrün	blaugrün	grün	rein blau	schwach blau
Beim Kochen mit verdünnten Säuren	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung	wird die α-Sulfogruppe abgespalten
Liefert mit Diazoverbindungen in alkalischer Lösung	Farbstoffe	Farbstoffe	Farbstoffe	Farbstoffe	keine Farbstoffe
Liefert beim Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe und Abspalten der letzeren	Naphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Pfitzinger und Duisberg, Ber. 22, 398; Armstrong und Wynne, Proceedings 1890, p. 12)	Naphtalin-$\alpha_1\beta_2$-disulfosäure (Armstrong und Wynne, Proceedings 1890, p. 11; Patent Nr. 57910)	Naphtalin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure (Armstrong und Wynne, Proceedings 1890, p. 127)	Naphtalin-$\alpha_1\alpha_3$-disulfosäure (Patent Nr. 65 997)	Naphtalin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure
Constitution					

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β_1-Naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man β_1-Naphtol-β_4-sulfosäure oder deren Salze mit Schwefelsäurechlorhydrin behandelt.

Nr. 77703. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patent Nr. 62368 vom 13. November 1890.
Vom 22. Februar 1893 ab.

Nach dem Verfahren des Patents Nr. 62368 entstehen werthvolle rothe, violette bis blaue Azofarbstoffe, wenn die Diazoverbindungen von Aminen bezw. substituirten Aminen mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure combinirt werden.

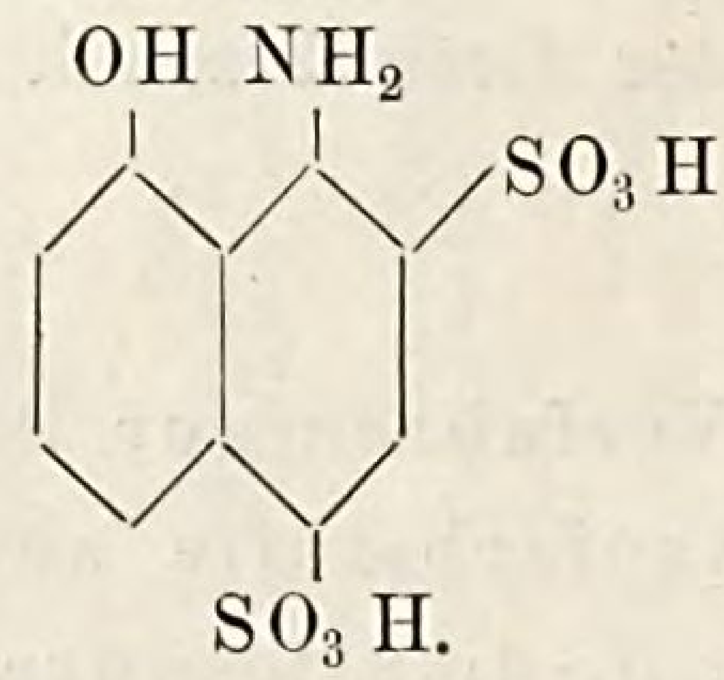
An Stelle der letztgenannten Säure lässt sich auch die isomere $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure verwenden.

Letztgenannte Säure entsteht, wenn man die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure behandelt und die so gebildete Naphtsultamdisulfosäure:

$$C_{10}H_4 \begin{cases} NH \\ SO_2 \\ SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$$

bezw. deren Salze mit Alkalien verschmilzt. Beim Ansäuern der Schmelze scheidet sich das saure Natronsalz der gebildeten Amidonaphtoldisulfosäure ab, welches aus concentrirter wässeriger Lösung in weissen verfilzten Nädelchen erhalten wird. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, kann aber mittelst Kochsalz ausgesalzen werden. In wässeriger Lösung desselben ruft wenig Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung hervor, welche auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet. Chlorkalk erzeugt in der wässerigen Lösung eine wenig charakteristische Gelbfärbung. Die verdünnten alkalischen Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. Die Säure in saurer Lösung mit Nitrit behandelt, liefert eine braunrothe Lösung, aus welcher sich eine ebenso gefärbte Diazoverbindung aussalzen lässt. Letztere kann in saurer (z. B. essigsaurer) Lösung, nicht aber in alkalischer gekuppelt werden. Beim Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit starker Natronlauge auf Temperaturen über 250° wird die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt, wobei sich die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure (Dioxynaphtalindisulfosäure S) bildet. Daraus folgt, dass die in dem vorliegenden

Verfahren benutzte Amidonaphtoldisulfosäure die folgende Constitution besitzt:



Das Verfahren zur Darstellung der Azofarbstoffe aus obiger $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure erfolgt in analoger Weise, wie es in der Patentschrift Nr. 62368 beschrieben ist. Man kann auch hier die Kuppelung mit den Diazoverbindungen in alkalischer oder essigsaurer Lösung vornehmen.

Beispiel:

Farbstoff aus Diazobenzolchlorid und $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Die aus 9,3 kg Anilin in salzsaurer Lösung mittelst 7 kg Natriumnitrit erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorid lässt man in eine eiskalte, mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 36,3 kg des Natronsalzes der obigen Amidonaphtoldisulfosäure einfliessen. Die Farbstoffbildung, welche augenblicklich beginnt, ist nach ca. 24 Stunden beendet.

Der Farbstoff wird in üblicher Weise durch Aussalzen, Pressen und Trocknen isolirt. Auf Wolle erzeugt derselbe in saurem Bade ein blaustichiges Roth.

Nimmt man die Kuppelung in schwach essigsaurer Lösung vor, so resultirt der gleiche Farbstoff.

In analoger Weise gelangt man zu den übrigen Farbstoffen, wenn man an Stelle von Diazobenzol die Diazoverbindungen von anderen Aminen bezw. von Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoverbindungen der Benzol- oder Naphtalinreihe bezw. von Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Componenten mit der oben genannten Amidonaphtoldisulfosäure (in alkalischer oder essigsaurer Lösung) kuppelt.

Die Farbstoffe sind hinsichtlich ihres Egalisirungsvermögens und ihrer Alkaliechtheit den Farbstoffen des Patents Nr. 62368 noch überlegen. Die nachstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten, aus der genannten Amidonaphtoldisulfosäure durch Kuppeln in alkalischer bezw. schwach essigsaurer Lösung gewonnenen Monoazofarbstoffe unter Beifügung der entsprechenden Nüancen, welche von den betreffenden Farbstoffen auf Wolle in saurem Bade erzeugt werden:

			+ $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure
1.	diazot.	Anilin	blauroth
2.	„	o-Toluidin	„
3.	„	p-Toluidin	„
4.	„	m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$)	„
5.	„	m-Nitranilin	roth
6.	„	Nitro-o-toluidin	bräunlichroth
7.	„	p-Amidophenol	blauroth
8.	„	o-Anisidin	„
9.	„	p-Phenylendiamin (eins. diazot.)	violett
10.	„	p-Sulfanilsäure	blauroth
11.	„	p-Toluidin-o-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4$)	„
12.	„	m-Amidobenzoësäure	„
13.	„	p-Amidosalicylsäure	rothviolett
14.	„	α-Naphtylamin	„
15.	„	β-Naphtylamin	blauroth
16.	„	$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol	graublau
17.	„	$\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtoläther	blau
18.	„	α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-monosulfosäure	„
19.	„	α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure	rothviolett
20.	„	β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure	blauroth
21.	„	Amidoazobenzol	rothviolett
22.	„	Amidoazotoluol	violett
23.	„	Amidoazobenzolmonosulfosäure	rothviolett
24.	„	Amidoazotoluolmonosulfosäure	violett
25.	„	o-Anisidin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + o-Anisidin)	blau
26.	„	α-Amidonaphtalin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + α-Naphtylamin)	grünlichblau
27.	„	α_1-Amidonaphtalin-β_4-sulfosäure-azo-naphtalin (aus diazot. α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure)	blaugrün.

Die obige $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure zeigt beim Kuppeln mit Diazoverbindungen in salzsaurer Lösung insofern ein eigenthümliches Verhalten, als gewisse Diazoverbindungen (z. B. Diazobenzol) sich nur schwer oder überhaupt nicht kuppeln lassen, während andere Diazoproducte (z. B. diejenigen aus Nitranilinen, Sulfanilsäure etc.) zwar Farbstoffe liefern, wobei aber die Farbstoffbildung in der Weise stattfindet, dass aus dem Amidonaphtoldisulfosäuremolecül eine Sulfogruppe durch den Azorest verdrängt wird; da die in letzterem Falle entstehenden Farbstoffe sich nicht weiter diazotiren lassen, so scheint beim Kuppeln in salzsaurer Lösung der Azorest in die β_1-Stellung des

$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäuremolecüls unter Verdrängung der darin befindlichen Sulfogruppe einzutreten.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patents Nr. 62368 zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure hier die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure mit den Diazoderivaten der nachstehenden Amidoverbindungen in alkalischer oder schwach essigsaurer Lösung combinirt: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$), m-Nitranilin, Nitro-o-toluidin, p-Amidophenol, o-Anisidin, p-Phenylendiamin (einseitig diazotirt), p-Sulfanilsäure, p-Toluidin-o-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4$), m-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol, $\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtoläther, α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, o-Anisidin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + o-Anisidin), α-Amidonaphtalin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + α-Naphtylamin), α_1-Amidonaphtalin-β_4-sulfosäure-azo-naphtalin (aus diazot. α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure).

Nr. 77866. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von zweifach substituirten m-Naphtylendiaminsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 75296 vom 12. April 1893.
Vom 12. August 1893 ab.

Nach den Angaben des Hauptpatents entsteht beim Erhitzen von α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin unter Abspaltung von schwefliger Säure symmetrisches Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-m-naphtylendiamin. Bei Verwendung von solchen α-Naphtylaminpolysulfosäuren, die eine Sulfogruppe in Metastellung zur Amidogruppe enthalten, erhält man die Sulfosäuren des Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamins. An Stelle von Anilin können dessen Homologe gesetzt werden.

Es wurde nun ferner auch das Verhalten der β-Naphtylaminsulfosäuren, in denen eine Sulfogruppe die Metastellung zur Amidogruppe einnimmt, beim Erhitzen mit primären aromatischen Basen und den Salzen derselben geprüft. Wenn sich die α- und die β-Naphtylaminsulfosäuren gleich verhielten, müssten auch aus den letzteren die Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamine bezw. deren Sulfosäuren erhalten werden können; so musste aus der β_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure dasselbe Derivat entstehen, wie aus der α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure. Die erstgenannte Säure ist jedoch bis heute noch nicht bekannt geworden.

Dagegen wurden die β-Naphtylaminpolysulfosäuren und zwar die β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure (C-Säure des Patents Nr. 65997) und die β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure (Schultz, Ber. 23, 77; Armstrong und Wynne, Proc. of the chem. soc. 1891, S. 28) geprüft, und es hat sich gezeigt, dass dieselben in der That befähigt sind, nach dem Verfahren des Hauptpatents in substituirte $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiaminderivate überzugehen.

Man braucht nur in dem im Hauptpatent gegebenen Beispiele an Stelle von α-Naphtylamin-ε-disulfosäure die gleiche Menge einer der genannten β-Naphtylaminmonosulfosäuren zu setzen, um aus der β-Naphtylamindisulfosäure C die Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_3-monosulfosäure und aus der β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure die Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-β_3-monosulfosäure zu erhalten. Letztere Säure ist bereits in der Patentschrift Nr. 76414 beschrieben und daselbst aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure erhalten worden.

Auch hier lassen sich durch Ersatz des Anilins durch seine Homologen die entsprechenden Substitutionsproducte der $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiaminsulfosäuren gewinnen.

Sowohl die Diphenyl- wie die Ditolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_3-sulfosäure sind schwach gelb gefärbte Pulver, welche selbst in heissem Wasser so gut wie unlöslich sind. Die Lösungen der Natronsalze besitzen nur sehr geringe gelbgrüne Fluorescenz. Die Natronsalze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Versetzt man eine nicht allzu verdünnte Natronsalzlösung in Wasser mit etwas Kochsalz, so fällt das Natronsalz in prächtigen, schwach gelb gefärbten Blättchen aus. Beide Säuren sind ferner dadurch ausgezeichnet, dass sie sich ausserordentlich leicht mit Nitrosokörpern condensiren; so giebt z. B. Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure mit den Säuren in Alkohol schöne Violetts, die gut egalisiren, alkali- und säureecht sind.

Weiter wurde gefunden, dass an Stelle der in den Patentschriften Nr. 75296 und Nr. 76414 und der oben benutzten α- und β-Naphtylaminsulfosäuren auch die entsprechenden α- und β-Naphtolsulfosäuren eingesetzt werden können, um zu denselben zweifach substituirten $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiaminen bezw. deren Sulfosäuren zu gelangen. Von diesen Naphtolsulfosäuren sind bislang bekannt geworden: die α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure (Patent Nr. 57910), α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (aus Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\beta_3$-trisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien, Patent Nr. 38281), α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure (aus Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien, Patent Nr. 38281), α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure (Patent Nr. 45776), α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure (Patent Nr. 56058) und die β_1-Naphtol-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure C (Patent Nr. 65997). Die ebenfalls verwendbare, aber bislang noch nicht bekannte β_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure wird aus der entsprechenden oben erwähnten Amidosäure durch Diazotiren und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser gewonnen.

Beispiel: 1 Thl. α_1-naphtol-β_2-sulfosaures Natrium wird mit 4 Thln. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin auf 150 bis 170° vier Stunden lang unter Umrühren erhitzt. Alsdann wird die Schmelze in verdünnte Salzsäure gegossen und die das salzsaure Anilin enthaltende Lösung von dem ausgeschiedenen Diphenylnaphtylendiamin durch Filtration getrennt. Es kann durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von Salzsäure, wobei sich das salzsaure Salz ausscheidet, gereinigt werden.

Bei Verwendung der anderen oben genannten Naphtolsulfosäuren an Stelle der α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure oder beim Ersatz des Anilins durch seine Homologen gelangt man zu den anderen Derivaten des $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamins, die mit den entsprechenden Producten aus den Naphtylaminsulfosäuren vollkommen identisch sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von substituirten Naphtylendiaminen oder von Derivaten derselben, in denen mindestens zwei Amido- oder Alkylamidogruppen in Metastellung zu einander stehen, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatents Nr. 75296 an Stelle der daselbst genannten α-Naphtylaminsulfosäuren hier solche β-Naphtylaminsulfosäuren, α- oder β-Naphtolsulfosäuren verwendet, die mindestens eine Sulfogruppe zu einer Amido- bezw. Hydroxylgruppe in Metastellung enthalten.
2. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von
 β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure,
 β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure,
 α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure,
 α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure,
 α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure,
 α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure,
 α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure,
 β_1-Naphtol-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure,
 β_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure.

Nr. 77937. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Zusatz zum Patent Nr. 62289 vom 8. November 1889.
Vom 19. April 1894 ab.

Nach dem Verfahren des Patents Nr. 62289 entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol bei gewöhnlicher Temperatur eine Monosulfosäure dieses Amidonaphtols, welche, wie in der genannten Patentschrift angegeben ist, aus heissem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, in Form weisser Nadeln

erhalten werden kann. Diese Krystallisation aus heissem Wasser führt man in Rücksicht auf die geringe Löslichkeit der Säure in der Weise aus, dass man eine nicht zu concentrirte heisse Lösung eines Salzes derselben ansäuert und nach dem Abfiltriren von einem dunkel gefärbten Niederschlag erkalten lässt. Die Säure kann nach dem Verfahren der Patente Nr. 54662 und Nr. 71199 sowohl roh als gereinigt zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Reinigung der Säure besonders einfach sich gestaltet, wenn man zur Neutralisation der Rohsäure Kreide verwendet. Diese bildet mit einer die Amidonaphtolmonosulfosäure verunreinigenden isomeren Sulfosäure ein nahezu unlösliches Kalksalz, während das Hauptproduct, die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure, mit Kreide ein leicht lösliches Salz liefert.

Beispiel: Das nach dem Verfahren des Patents Nr. 62289 aus 10 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfat erhaltene Rohproduct der Monosulfosäure wird mit 200 Liter Wasser aufgekocht und unter Kochen so lange mit Kreide versetzt, als noch Schäumen eintritt. Aus dem Filtrat wird die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure durch Salzsäure gefällt und nach dem Abfiltriren der Mutterlauge gewaschen, gepresst und getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung der nach dem Verfahren des Patents Nr. 62289 erhaltenen Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass man dieselbe durch Kochen mit Kreide neutralisirt und aus dem Filtrat mit Salzsäure fällt.

Nr. 77996. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von α-Naphtoltrisulfosäure aus α-Chlornaphtalin-$\alpha_2\beta_1\beta_4$-trisulfosäure.

K. Oehler in Offenbach a. M.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 74744 vom 22. Januar 1893.
Vom 28. November 1893 ab.

Die Reactionsfähigkeit des Chloratoms in den α-Chlornaphtalinsulfosäuren gegenüber Alkalien nimmt mit der Zahl der Sulfogruppen im Molecül zu. Der Austausch desselben gegen Hydroxyl beim Erhitzen mit Natronlauge nach dem Verfahren des Patents Nr. 74744 erfolgt bei der Disulfosäure leichter als bei den Monosulfosäuren, und bei der neuerdings dargestellten α_1-Chlornaphtalin-$\beta_1\alpha_2\beta_4$-trisulfosäure noch leichter. Diese Trisulfosäure kann durch Sulfurirung von α-Chlornaphtalin oder $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure dargestellt werden. Ihr Natriumsalz bildet mikroskopische, weisse, in Wasser leicht lösliche Nädelchen mit 4 Mol. Krystallwasser.

Zur Darstellung der α-Naphtoltrisulfosäure verfährt man z. B. folgendermassen:

1 Thl. chlornaphtalintrisulfosaures Natron wird mit 3 Thln. 12 proc. Natronlauge im Druckkessel sieben Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze angesäuert und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Das Natronsalz der Naphtoltrisulfosäure scheidet sich dann in Nadeln ab.

Es löst sich in reinem Zustande leicht in Wasser, schwer in Kochsalzlösung, combinirt sich nicht mit Diazoverbindungen und liefert beim Nitriren Naphtolgelb S. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau.

Die vorletzte Reaction gestattet eine technische Verwerthung der aus der Chlornaphtalintrisulfosäure gewonnenen Naphtoltrisulfosäure.

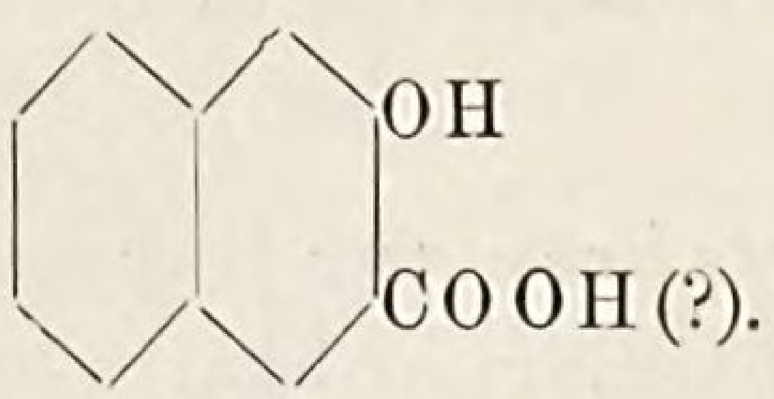
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Naphtoltrisulfosäure, darin bestehend, dass die α-Chlornaphtalin-$\beta_1\alpha_2\beta_4$-trisulfosäure nach dem Verfahren des Patents Nr. 74744 mit Alkalilauge auf 150 bis 200° erhitzt wird.

Nr. 77998. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\alpha\beta$-Dioxynaphtoësäure.

Firma Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden.

Vom 19. December 1893 ab.

Die durch die Patentschrift Nr. 50341 bekannt gewordene β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° hat sehr wahrscheinlich die Constitution:



Sie lässt sich auf verschiedenen Wegen (z. B. 1. durch Nitrosiren und Reduciren oder 2. durch Combiniren mit einer Diazoverbindung und nachfolgende Spaltung des Azofarbstoffes durch Reduction) in eine α-Amido-β-naphtol-carbonsäure überführen von der Constitution

$$NH_2 : OH : COOH = \alpha_1 : \beta_1 : (\beta_2 ?).$$

Diese Amidooxynaphtoësäure hat die Eigenthümlichkeit, ihre Amidogruppe äusserst leicht, viel leichter als andere Amidonaphtalinderivate, beim einfachen Erwärmen in Gegenwart von Wasser gegen Hydroxyl auszutauschen, nach der Gleichung:

$$C_{10}H_5\begin{array}{l}COOH\\OH\\NH_2\end{array} + H_2O = C_{10}H_5\begin{array}{l}COOH\\OH\\OH\end{array} + NH_3.$$

Am zweckmässigsten wird die Operation bei Gegenwart von Säure ausgeführt, z. B. 10 kg salzsaure α-Amido-β-oxynaphtoësäure werden mit 550 Liter 10 proc. Salzsäure gekocht. Die entstehende, anfangs fast farblose Lösung färbt sich um so dunkler, je weiter die Ammoniak-

abspaltung fortschreitet. Nach ungefähr einstündigem Kochen lässt man erkalten, wobei sich die neue Dioxynaphtoësäure — ca. 8 kg — als gelbes, sandiges Pulver abscheidet. Die Mutterlauge enthält Chlorammonium.

Die α-β-Dioxynaphtoësäure schmilzt bei 223° C. (uncorrigirt), ist schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und lässt sich aus Alkohol und aus Eisessig umkrystallisiren. Sie hat die Constitution:

$$\mathrm{OH : OH : COOH} = \alpha_1 : \beta_1 : (\beta_2 ?),$$

ist also eine β-Naphtohydrochinoncarbonsäure. Sie geht durch Oxydation sehr leicht in eine β-Naphtochinoncarbonsäure (Schmelzpunkt 160° C. unter Zersetzung) über und lässt sich mit Schwefelsäure sulfuriren.

Die neue Dioxynaphtoësäure dient zur Herstellung von Farbstoffen.

Die Unterschiede der neuen Säure gegenüber den schon bekannten Isomeren ergeben sich aus folgender Tabelle:

	Stellung	Schmp.	Aussehen	Reaction mit Fe_2Cl_6	Reaction mit salpetr. Säure	Reaction mit Chlorkalk
1. Neue Säure, α-β-Dioxynaphtoësäure .	$\beta_2 : \beta_1 : \alpha_1$	223° C.	gelbes, sandiges Pulver	weinroth	unverändert	unverändert
2. Dioxynaphtoësulfosäure S. Gesellsch. f. chem. Industrie, Basel. Pat. Nr. 69357	$\beta_1 : \beta_2 : \alpha_3$	266° C.	gelbliche Nadeln	erst blau, dann schmutziggrün	grün	grün.
3. Dioxynaphtoësulfosäure C. Gesellsch. f. chem. Industrie, Basel, Pat. Nr. 69357	$\beta_1 : \beta_2 : \beta_4$	227° C.	lange gelbliche Nadeln		unverändert	
4. β_1-β_4-Dioxynaphtoësäure. Ber. 26, 117	x : $\beta_1 : \beta_4$	255° C.	gelblichweisse Nadeln			
5. α_1-α_4-Dioxynaphtoësäure. Pat. Nr. 55414 von Heyden Nachf.	x : $\alpha_1 : \alpha_4$	172 ° C.				
6. β_1-α_4-Dioxynaphtoësäure. Pat. Nr. 55414 von Heyden Nachf.	x : $\beta_1 : \alpha_4$	193° C.				

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von α-β-Dioxynaphtoësäure durch Erhitzen der α-Amido-β-oxynaphtoësäure bei Gegenwart von Wasser und Mineralsäure.

Nr. 78317. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren symmetrisch β-dinaphtylirter aromatischer Diamine.

Dahl und Co. in Barmen.

Zusatz zum Patent Nr. 77522 vom 18. October 1892.

Vom 21. März 1893 ab.

Ebenso wie das in der Patentschrift Nr. 77522 genannte β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin lassen sich auch andere β-naphtylsubstituirte Diamine, wie β-Dinaphtyl-p-phenylendiamin und β-Dinaphtylbenzidin in Sulfosäuren überführen, welche ebenfalls die höchst interessante Eigenschaft haben, sich direct auf Wolle fixiren zu lassen und dann unter Einwirkung von Chromsäure absolut echte grüne bis schwarze Färbungen zu erzeugen.

Das in Anwendung kommende β-Dinaphtyl-p-phenylendiamin ist von Rueff (Berl. Ber. 22, 1080) beschrieben.

Das β-Dinaphtylbenzidin entsteht unter Einhaltung derselben Versuchsbedingungen wie beim Dinaphtyl-p-phenylendiamin aus Benzidin und β-Naphtol. Es ist in Alkohol und Benzol sehr schwer löslich, leicht löslich in heissem Anilin und Nitrobenzol, und krystallisirt hieraus beim Erkalten in kleinen Blättchen, die bei ca. 238° schmelzen. Die Sulfurirung dieser beiden Basen geschieht ebenso, wie dies vom β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin angegeben ist.

	Dinaphtyl-p-phenylendiamindisulfosäure	Dinaphtylbenzidindisulfosäure
Löslichkeit der freien Säure	in reinem Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Schwefelsäure und Salzlösungen sehr schwer	in reinem Wasser ziemlich leicht, in verdünnter äure und Salzlösung sehr schwer
Natronsalz	gelbe Blättchen, in Wasser schwer löslich, färben sich an der Luft grün	grünliches Pulver, schwer in Wasser löslich
Ammoniaksalz	Blättchen, schwer löslich, Verhalten wie Natronsalz	Blättchen schwer löslich
Kalksalz	schwer löslich	sehr schwer lölich
Lösung eines Salzes in Wasser färbt sich mit Eisenchlorid	grün; grüner Niederschlag, später oder beim Erhitzen rothbraun werdend	grüner Niederschlag, später braun
färbt Wolle	grünlich, bei Oxydation braunschwarz	grünlich, bei Oxydation dunkelgrün.

Durch Anwendung von 66 gräd. Schwefelsäure bei 80 bis 100° oder von schwach rauchender Säure bei niedrigerer Temperatur (bis ca. 60°) erhält man leicht Disulfosäuren, wie die Analysen ergeben:

1. Natronsalz der β-Dinaphtyl-p-phenylendiaminsulfosäure: 1,1172 g Substanz ergaben 0,9243 g $BaSO_4$, woraus sich 11,35 Proc. Schwefel ergeben. Auf Disulfosäure berechnen sich 11,34 Proc. S.

2. Natronsalz der β-Dinaphtylbenzidinsulfosäure: 2,3810 g Substanz ergaben 1,7175 g $BaSO_4$. Hieraus ergeben sich 9,9 Proc. Schwefel. Auf Disulfosäure berechnen sich 10,0 Proc. S.

Die Eigenschaften der beiden Disulfosäuren ergeben sich aus nebenstehender Tabelle (s. S. 376).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren symmetrisch β-dinaphtylirter aromatischer Diamine, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatents an Stelle des β-Dinaphtyl-m-phenylendiamins hier β-Dinaphtyl-p-phenylendiamin und β-Dinaphtylbenzidin verwendet.

Nr. 78569. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 18. August 1893 ab.

Die Sulfosäuren des β-Naphtols, welche eine Sulfogruppe in der α-Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthalten, verlieren diese Sulfogruppe äusserst leicht, und zwar schon beim Kochen mit angesäuertem Wasser, um in die entsprechenden, um eine Sulfogruppe ärmeren β-Naphtolderivate überzugehen.

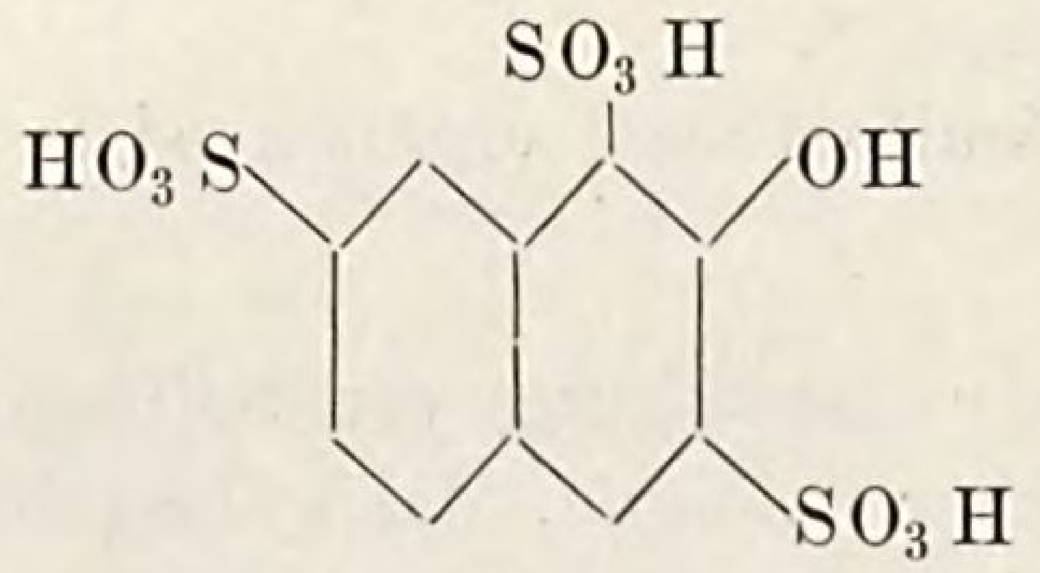
Solche β-Naphtolsulfosäuren mit α-Sulfogruppen in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe sind bislang nicht bekannt geworden. Zwei Vertreter derselben, und zwar eine Tri- und eine Tetrasulfosäure werden durch Behandeln von β-Naphtol-δ-mono- oder disulfosäure (F) mit rauchender Schwefelsäure erhalten.

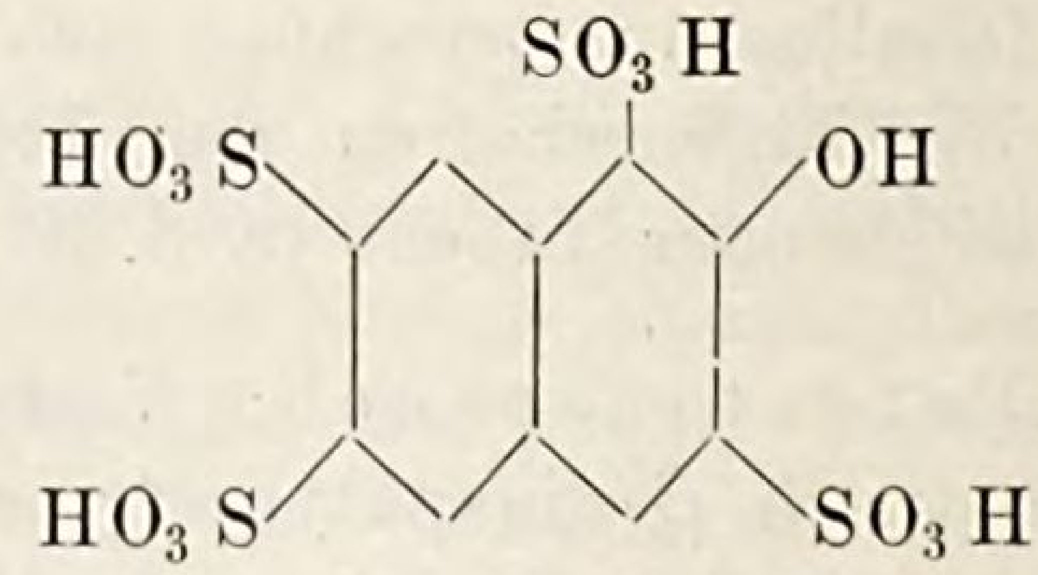
Bei Anwendung der vier- bis dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure von etwa 30 Proc. Anhydridgehalt und bei einer Temperatur von etwa 100° erhält man nach acht- bis zehnstündiger Einwirkung ein Gemisch der Tri- und Tetrasulfosäure. Man kann indessen den Sulfirungsprocess auch so leiten, dass nur eine Säure in weitaus vorwiegender Menge resultirt. Die Säuren lassen sich mit Hülfe ihrer Baryumsalze trennen, da das Baryumsalz der Tetrasulfosäure schwerer in Wasser löslich ist, als das der Trisulfosäure.

Die Trisulfosäure entsteht fast quantitativ, wenn man 1 Thl. β-naphtol-δ-sulfosaures Natrium in 3 Thle. rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt einträgt und das Ganze dann so lange

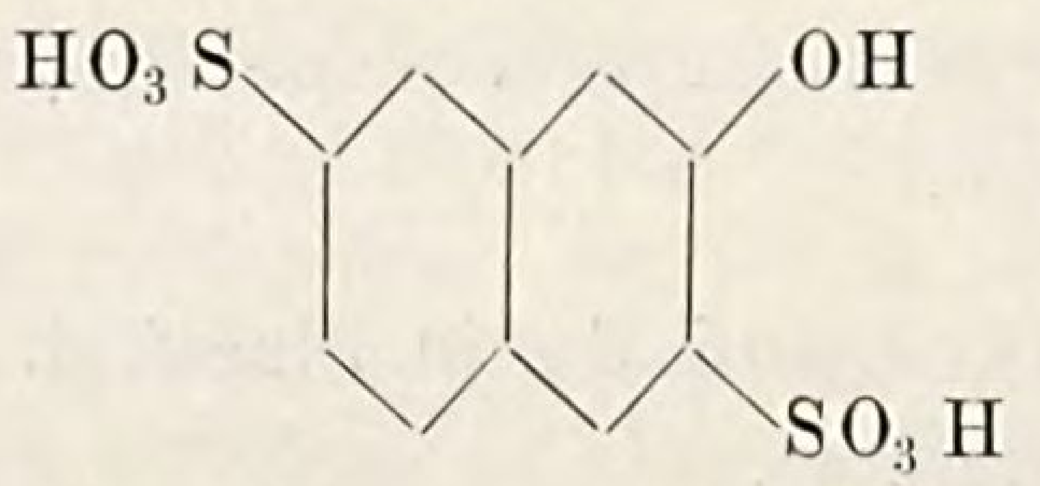
auf 80 bis 90° erhitzt, bis eine auf Eis gegossene und mit Soda alkalisch gemachte Probe mit Diazoverbindungen keinen Farbstoff mehr giebt. Zur Darstellung der Tetrasulfosäure wendet man am besten auf 1 Thl. β-naphtol-δ-sulfosaures Natrium 4 Thle. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt an und erhitzt acht bis zehn Stunden auf 120 bis 130°.

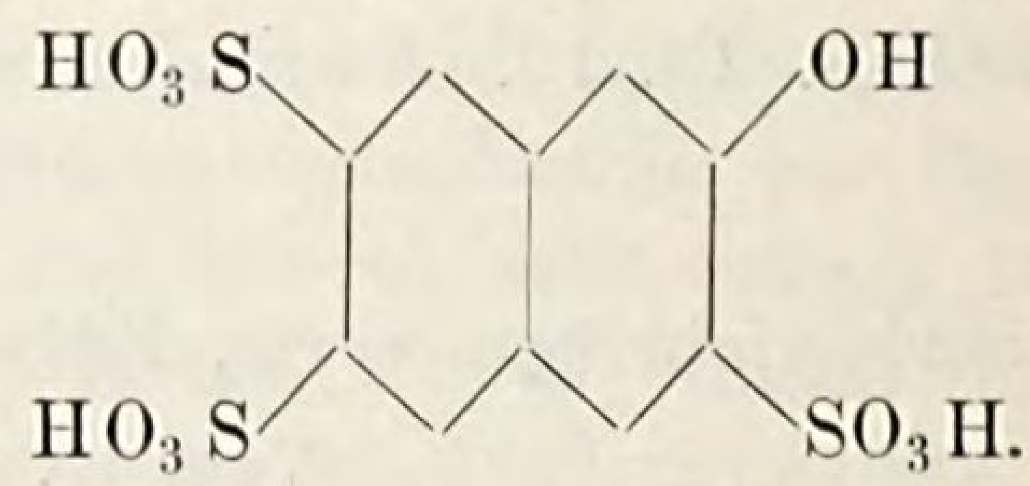
Nach den Untersuchungen kommen dieser Tri- sowie der Tetrasulfosäure die Constitutionsformeln:





zu. Beide Säuren verlieren, wenn man sie nach dem vorliegenden Verfahren mit angesäuertem Wasser kocht, sehr leicht ihre α-Sulfogruppe und man erhält so aus der β-Naphtoltrisulfosäure: β-Naphtol-δ-disulfosäure, aus der Tetrasulfosäure eine neue β-Naphtoltrisulfosäure:





Man kann an Stelle der verdünnten Säuren auch Wasser allein verwenden, doch ist es alsdann vortheilhaft, bei höherer Temperatur im Autoclaven zu arbeiten.

Beispiel I.

β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure.

1 Thl. β-naphtoltetrasulfosaures Natrium wird mit 6 bis 10 Thln. 10proc. Salzsäure eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Die klare Lösung giebt beim Erkalten einen weissen Krystallbrei des in Salzsäure ziemlich schwer löslichen Natriumsalzes der neuen β-Naphtoltrisulfosäure. Die von dem auskrystallisirten Salz abgesaugte Mutterlauge giebt beim Einengen noch eine weitere geringe Krystallisation. Die Ausbeute ist annähernd die berechnete.

Es sei bemerkt, dass es nicht nöthig ist, die β-Naphtoltetrasulfosäure erst in fester Form zu isoliren; man kann vielmehr mit Vortheil die Sulfirungsmasse der β-Naphtol-δ-mono- oder -disulfosäure direct nach dem Verdünnen mit Wasser zur Abspaltung der Sulfogruppe kochen. Die Concentration der Säure etc. kann beliebig variirt werden.

Die neue β-Naphtoltrisulfosäure unterscheidet sich von der durch Sulfiren von β-Naphtol-δ-mono- oder -disulfosäure erhaltenen β-Naphtoltrisulfosäure, sowie von der Tetrasulfosäure vor allem dadurch, dass sie

wieder die Fähigkeit besitzt, sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu combiniren. Durch diese Eigenschaft ist auch erwiesen, dass in der That die in α-Orthostellung zur Hydroxylgruppe befindliche Sulfogruppe abgespalten worden ist.

Die neue Säure ist charakterisirt durch ihr besonders gut krystallisirendes Natriumsalz, das sich aus concentrirter wässeriger Lösung oder verdünnter Salzsäure in feinen verfilzten Nädelchen ausscheidet. Besonders charakteristisch ist das Baryumsalz: es bildet eine durchsichtige Gallerte, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Selbst stark verdünnte heisse Lösungen dieses Salzes erstarren beim Erkalten zu einer Gallerte, die so fest ist, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas ausfliesst. Weitere Eigenschaften der neuen β-Naphtoltrisulfosäure sind im Vergleich mit denen der bekannten isomeren Säuren in umstehender Tabelle zusammengestellt.

Die vorliegende β-Naphtoltrisulfosäure soll zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Beispiel II.

β-Naphtol-δ-disulfosäure.

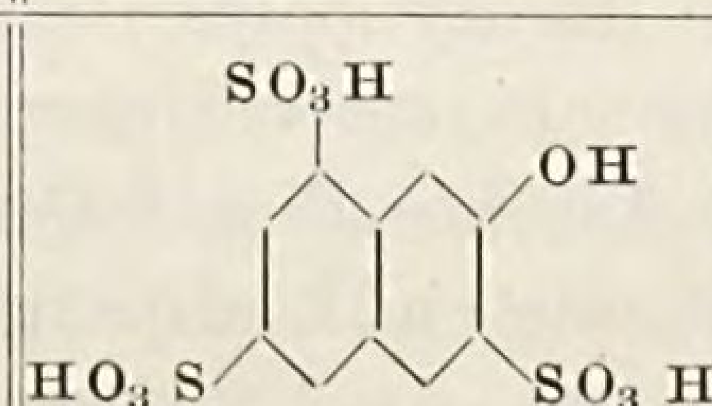
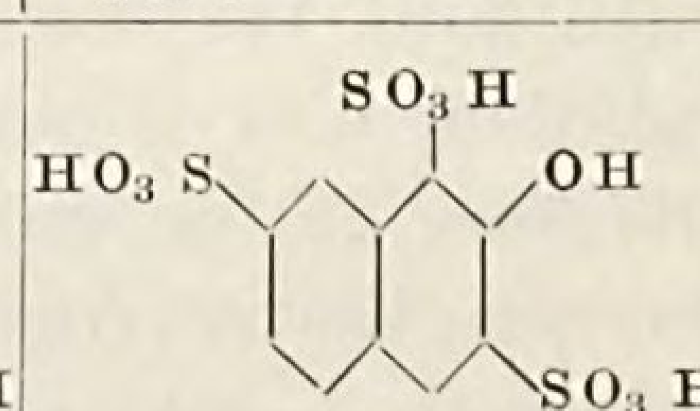
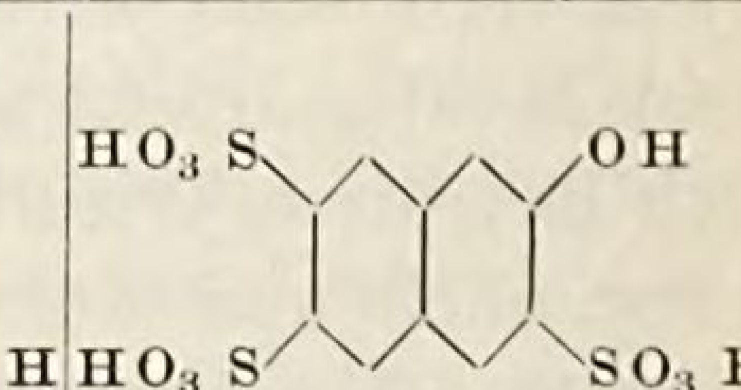
1 Thl. β_1-naphtol-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosaures Natrium wird mit 10 Thln. 10 proc. Salzsäure eine bis zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Man neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt und versetzt das Filtrat entweder kochend mit Chlorbaryum, wobei sich das Baryumsalz der β-Naphtol-δ-disulfosäure ausscheidet, oder fügt zu dem das Calciumsalz enthaltenden Filtrate Soda oder Pottasche, filtrirt vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat ab und dampft das Filtrat ein.

Diese Ueberführung der β_1-Naphtol-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure in die β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure (δ) ist deshalb von besonderem technischen Werthe, weil bei der Darstellung der letzteren Säure durch Sulfiren von β-Naphtol-δ-monosulfosäure (F) die Bildung von Trisulfosäure nicht ganz vermieden werden kann (wodurch die Ausbeuten an Disulfosäure sehr herabgedrückt werden) und es nach obigem Verfahren leicht möglich ist, diese Trisulfosäure in die gewünschte Disulfosäure zurückzuverwandeln und so eine quantitative Ausbeute an Disulfosäure zu erzielen.

Man braucht zu diesem Zwecke nur die aus β-Naphtol-δ-sulfosäure und Schwefelsäure erhaltene Sulfirungsmasse vor der Weiterverarbeitung nach geeigneter Verdünnung mit Wasser einige Zeit zu kochen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abspaltung der in α-Orthostellung zur β-Hydroxylgruppe befindlichen Sulfogruppen aus β-Naphtolpolysulfosäuren oder deren Salzen, die eine solche Sulfogruppe enthalten, darin bestehend, dass man diese Polysulfosäuren oder ihre Salze mit Wasser oder wasserhaltigen Säuren erhitzt.

	β-Naphtoltrisulfosäure des Patents Nr. 22038	β-Naphtoltrisulfosäure aus β-Naphtol-δ-disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure	Neue β-Naphtoltrisulfosäure aus der Tetrasulfosäure durch Abspalten der α-Sulfogruppe
Natriumsalz	sehr leicht löslich in Wasser, durch viel Kochsalz aussalzbar	sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol	feine verfilzte Nadeln, leicht löslich in reinem Wasser, aber viel schwerer als die nebenstehenden Isomeren. In kalter Salzsäure oder kochsalzhaltigem Wasser schwer löslich
Baryumsalz	leicht löslich, scheidet sich in Flocken ab	leicht löslich, undeutlich krystallisirt, scheidet sich beim schnellen Abkühlen aus der heissen wässerigen Lösung gallertartig ab	in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Gallerte
Fluorescenz der alkalischen Lösungen	stark grün	grün	grün
Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der Natriumsalze eine	tiefviolette Färbung	violette Färbung	Violettfärbung
Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren	keine Veränderung	entsteht unter Abspaltung der α-Sulfogruppe β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure	keine Veränderung
Constitution			
Diazobenzolchlorid erzeugt in der sodaalkalischen Lösung der Säure	einen orangefarbenen, leicht löslichen Farbstoff	keinen Farbstoff	einen rothen, schwer löslichen Farbstoff.

2. Die Ausführung des unter 1. beanspruchten Verfahrens unter Verwendung von β_1-Naphtol-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure oder β_1-Naphtol-$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure oder deren Salzen.

Nr. 78603. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der β_1-Naphtol-α_2-sulfosäure.

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 23. Juli 1893 ab.

In weiterer Verfolgung der Methode, Naphtylaminpolysulfosäuren durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren zu spalten, ist es gelungen, die noch fehlende β-Naphtol-m-sulfosäure darzustellen. Als Ausgangsmaterial dient die β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure C. Erhitzt man diese mit Wasser oder ganz verdünnten Säuren unter Druck, so wird nicht nur eine Sulfogruppe abgespalten, sondern auch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt und dadurch die neue β-Naphtolmonosulfosäure gebildet.

Beispiel: 10 kg β-Naphtylamindisulfosäure C werden mit 50 Liter Wasser oder 50 kg 10 proc. Schwefelsäure während vier bis fünf Stunden in einem geschlossenen Gefässe auf 170 bis 185^0 erhitzt. Nach beendigter Reaction ist die Naphtolsulfosäure in der Lösung, welche direct zur Combination mit Diazoverbindungen benutzt werden kann.

Die neue Naphtolsulfosäure ist, wie auch ihr Natriumsalz, in Wasser leicht löslich. Die Lösung fluorescirt blauviolett.

Besonders charakteristisch ist die aus derselben durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck dargestellte Naphtylaminsulfosäure. Diese löst sich schwer in Wasser und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Das in glänzenden Schuppen krystallisirende Natronsalz ist in kaltem Wasser nur mässig löslich, die Lösung zeigt eine violette Fluorescenz. Die in Wasser ziemlich schwer lösliche Diazoverbindung krystallisirt in gelben seideglänzenden Nadeln.

Die Constitution der neuen Naphtolsulfosäure liess sich leicht ermitteln. Die β-Naphtylamindisulfosäure C ist nachgewiesenermaassen eine $\beta_1\alpha_2\alpha_4$-Disulfosäure. Durch Spaltung derselben können also nur eine $\beta_1\alpha_2$- bezw. $\beta_1\alpha_4$-Monosulfosäure entstehen. Die neue Säure ist aber, wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergiebt, von der bekannten $\beta_1\alpha_4$-Sulfosäure bestimmt verschieden, und demnach kann sie die Sulfogruppe nur in α_2-Stellung enthalten.

	$\beta_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	$\beta_1\alpha_4$-Naphtolsulfosäure
mit Diazoverbindungen	auch in verdünnten Lösungen Farbstoffe	nur in concentrirten Lösungen Farbstoffe
beim Schmelzen mit Alkalien	o-Toluylsäure und Essigsäure	$\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin, Schmp. 178^0, Emmert, Ann. **241**, 368
beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid	m-Dichlornaphtalin, Schmp. 61^0	$\beta_1\alpha_4$-Dichlornaphtalin, Schmp. 62,5^0

	$\beta_1 \alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure	$\beta_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure
Eigenschaften der freien Säure	lange Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser	kleine verfilzte Nadeln ohne Krystallwasser
Verhalten gegen Diazoverbindungen	combinirt sich zu wohlcharakterisirten Farbstoffen	liefert keine Azofarbstoffe, Erdmann, Ann. 275, 281
Natriumsalz	glänzende Schuppen mit 4 Mol. Krystallwasser	grosse dünne vierseitige Blättchen; ohne Krystallwasser
Kaliumsalz	kleine Nadeln mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser	wohlausgebildete sechsseitige Tafeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der β_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, darin bestehend, dass man die β-Naphtylamindisulfosäure C des Patents Nr. 65997 mit Wasser oder sehr verdünnten Säuren unter Druck auf höhere Temperatur erhitzt.

Nr. 78604. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2$-Trioxynaphtalin-$\beta_3$-sulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 18. August 1893 ab.

In der Patentschrift Nr. 67563 ist die Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure durch Verschmelzen der α_1-Naphtol-$\beta_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure bezw. deren Sulton mit Alkalien bei 170 bis 250° beschrieben. In dieser Patentschrift ist nichts darüber erwähnt, in welcher Weise die Schmelze bei höherer Temperatur verläuft und wie die zunächst gebildete $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure dabei verändert wird.

Es war auch in keiner Weise vorauszusehen, ob hierbei eine Trioxynaphtalinmonosulfosäure oder ob vielmehr analog der in der Patentschrift Nr. 57525 beschriebenen Einwirkung von Alkalien auf β-Naphtoldisulfosäure R und Dioxynaphtalinmonosulfosäure R unter Abspaltung von Sulfogruppen Trioxynaphtalin oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure oder gar Dioxynaphtalin entstehen würde.

Es wurde nun gefunden, dass schmelzende Aetzalkalien in anderer Weise auf die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure einwirken, als auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, indem ausschliesslich eine Trioxynaphtalinmonosulfosäure gebildet wird, ohne dass Sulfogruppen abgespalten werden.

Man kann die Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure auch mit ihrer Ueberführung in die Trioxynaphtalinsulfosäure in eine

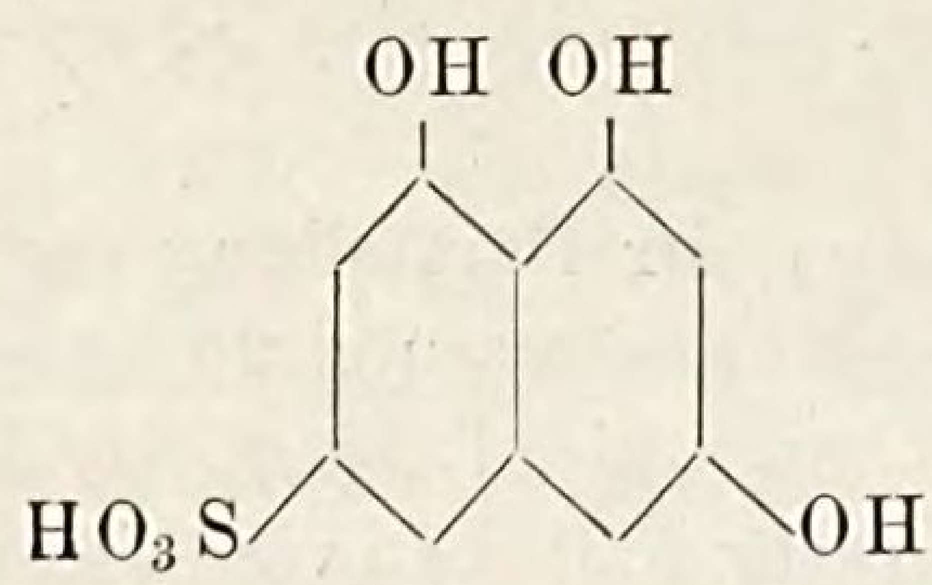
einzige Operation vereinigen, indem man die α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder deren Sulton mit Alkalien direct auf Temperaturen über 250° erhitzt.

Beispiel: 1 Thl. α_1-naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosaures Kalium wird mit 2 Thln. Kali so lange auf 310 bis 320° erhitzt, bis eine Probe beim Ansäuern mit Salzsäure keinen Niederschlag von Dioxynaphtalindisulfosäure mehr giebt. Alsdann wird die ganze Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung ruhig stehen gelassen. Dabei krystallisirt das saure Kalisalz der neuen Trioxynaphtalinmonosulfosäure in feinen weissen Nadeln sehr langsam aus. Man kann die Operation des Verschmelzens auch in geschlossenen Gefässen unter Druck vornehmen.

Das so erhaltene saure Salz ist in reinem Wasser leicht löslich. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid missfarbig. Chlorkalklösung erzeugt in denselben eine gelbbraune Färbung, die mit einem Ueberschuss von Chlorkalk langsam wieder verschwindet.

Die neutralen Salze der Trioxynaphtalinsulfosäure sind in Wasser sehr leicht löslich und diese Lösungen fluoresciren grünblau.

Die Trioxynaphtalinsulfosäure, der die Constitution



zukommt, ist dadurch ausgezeichnet, dass sie sich in essigsaurer Lösung (bei Gegenwart von Natriumacetat) auf ein Mol. nicht nur mit 1 Mol. einer Diazoverbindung, sondern mit 2 Mol. einer solchen zu vereinigen vermag. Aus 1 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. der neuen Säure erhält man ein Orange, bei Anwendung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid ein Braun.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Trioxynaphtalinsulfosäure mit Natriumnitrit erhält man eine gelbbraune Lösung.

Die Trioxynaphtalinsulfosäure soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4\beta_2$-Trioxynaphtalin-β_3-sulfosäure, darin bestehend, dass man α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Naphtosulton-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit Aetzalkalien auf Temperaturen über 250° erhitzt.

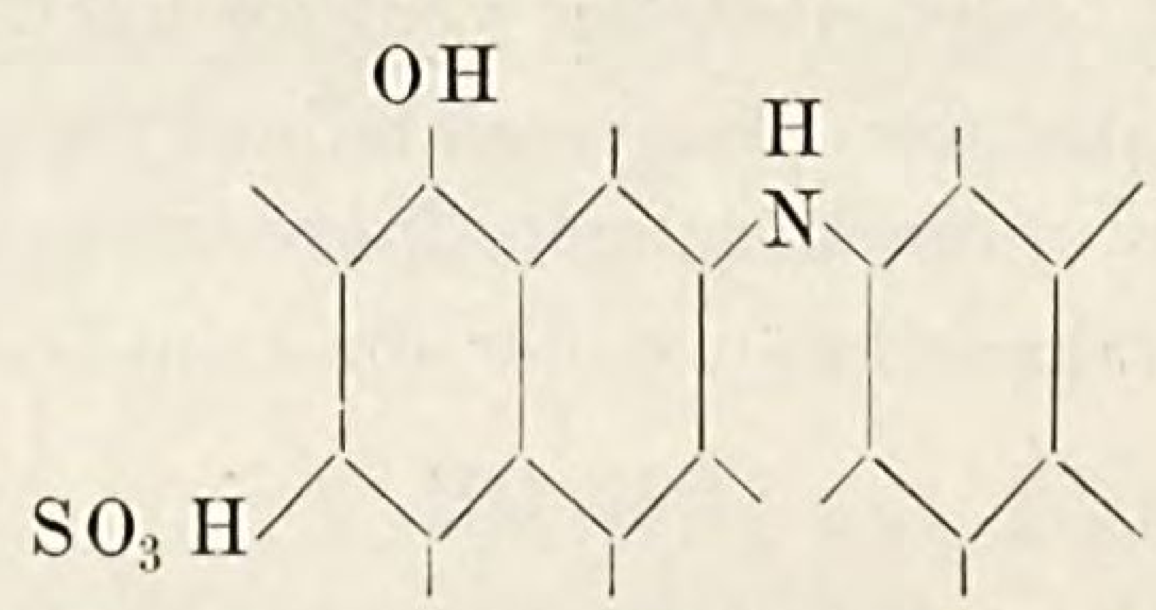
Nr. 79014. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von β_1-Phenylamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. April 1894 ab.

In den Amidonaphtolsulfosäuren lässt sich bei Einhaltung geeigneter Bedingungen die Amidogruppe phenyliren, ohne dass die Hydroxylgruppe oder Sulfogruppe an der Reaction Theil nimmt. Namentlich Säuren, bei welchen die Hydroxylgruppe in α-Stellung steht, sind leicht und meist quantitativ in ihre Phenylderivate überzuführen.

Als typisches Beispiel einer solchen Säure kann die γ-Amidonaphtolsulfosäure gelten. Wird diese Säure mit Anilin oder dessen Homologen bei Gegenwart eines Condensationsmittels, wie Anilinchlorhydrat, erwärmt, so bildet sich eine Säure der Constitution



Günstige Bedingungen zur Darstellung sind die folgenden:

25 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure und 25 kg salzsaures Anilin werden in 100 kg Anilin gelöst und die Lösung vorsichtig bis auf 160° C. erhitzt; bei dieser Temperatur hält man vier bis fünf Stunden. Das Ende der Reaction wird in der Weise ermittelt, dass man eine Probe mit überschüssiger, verdünnter Säure versetzt, den entstehenden Niederschlag abfiltrirt, auswäscht, in angesäuertem Wasser vertheilt und nach dem Hinzufügen von etwas Nitrit prüft, ob die Lösung mit alkalischer R-Salzlösung noch Farbreaction zeigt. Sobald eine Farbreaction bei einer Probe nicht mehr wahrzunehmen ist, lässt man die Schmelze in 120 kg Salzsäure von 21° B. und 500 Liter Wasser einlaufen. Hierbei scheidet sich die Phenylamidooxynaphtalinsulfosäure aus. Man filtrirt ab und wäscht mit Wasser aus. Die so erhaltene Säure ist fast vollkommen rein; sie bildet farblose Nädelchen. In Wasser ist sie schwer löslich; 1000 ccm lösen bei 50° C. 3,8 g der Säure. Leichter löslich ist sie in heissem Wasser und in verdünntem Alkohol. Auf Zusatz von Nitrit geht die in angesäuertem Wasser suspendirte Säure in Lösung, unter Bildung einer leicht löslichen Oxynaphtylphenylnitrosaminsulfosäure.

Das Barytsalz der γ-Phenylamidonaphtolsulfosäure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, es krystallisirt in rhombischen Blättchen. Das Natronsalz ist leicht löslich und kann durch Kochsalz aus seinen Lösungen abgeschieden werden. Das Kalisalz wird aus concentrirten

Lösungen in Form kugeliger Aggregate feiner Nädelchen gewonnen. Die Lösungen der Salze färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid braun, während Kupfervitriol dieselben schwarzblau, Chlorkalk rothbraun färbt. Die Phenylamidonaphtolsulfosäure reagirt wie die nicht phenylirte Säure mit Diazo- und Tetrazoverbindungen leicht unter Bildung werthvoller Farbstoffe, die von den entsprechenden Farbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure (den sogenannten Diaminschwarzfarbstoffen) durch grünere Nüance unterschieden sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von γ-Phenylamidooxynaphtalinsulfosäure, darin bestehend, dass man γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Anilin oder dessen Homologen bei Gegenwart der Chlorhydrate dieser Basen auf Temperaturen von circa 160° C. erhitzt.

Nr. 78854. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von zweifach substituirten $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiaminen bezw. deren Sulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Dritter Zusatz zum Patent Nr. 75296 vom 12. April 1893.
Vom 28. September 1893 ab.

Im Hauptpatent Nr. 75296 sowie dessen Zusätzen Nr. 76414 und Nr. 77866 wurde gezeigt, dass beim Erhitzen von α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren, die eine Sulfogruppe in Metastellung zur Amidogruppe enthalten, mit primären aromatischen Aminen und deren Salzen nicht nur die Amidogruppe substituirt wird, sondern dass dabei — und das ist das Wesentliche und Neue an diesem Verfahren — unter Entwickelung von schwefliger Säure die m-Sulfogruppe durch einen aromatischen Alkylamidorest ersetzt wird. Es entstehen so zweifach substituirte $\alpha_1\beta_2$- (meta-) Naphtylendiamine oder deren Sulfosäuren.

Wie an der α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure gezeigt wurde, verlaufen diese beiden Substitutionsvorgänge nicht gleichzeitig, sondern nach einander. Beim Erhitzen dieser Säure z. B. mit Anilin und Benzoësäure erhält man bei etwa 140° zunächst Phenyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure und erst dann entsteht — besonders bei erhöhter Temperatur — das Naphtylendiaminderivat unter Entweichen von Schwefeldioxyd. Bei Verwendung von α-Naphtylamin-ε-disulfosäure oder von α-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure wurden immer direct die Naphtylendiaminverbindungen erhalten, indessen hat sich gezeigt, dass bei kurzem Erhitzen dieser Säuren mit Anilin auf etwa 140 bis 150° ebenfalls zunächst die Phenylnaphtylaminsulfosäuren gebildet werden, die dann erst beim weiteren Erhitzen in die Naphtylendiaminsulfosäuren übergehen.

Ein Gleiches gilt für die übrigen α- und β-Naphtylaminsulfosäuren, die in den beiden ersten Zusätzen erwähnt sind.

Hieraus ergiebt sich zunächst, dass man in dem Verfahren des Hauptpatents und der beiden Zusätze an Stelle der daselbst genannten Naphtylaminsulfosäuren auch die entsprechenden Phenyl- oder p-Tolylnaphtylaminsulfosäuren anwenden kann.

Die Phenyl- und p-Tolyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure finden sich in den Patentschriften Nr. 70349 und 71158 beschrieben.

Nach dem Verfahren dieser Patente können in analoger Weise aus: α_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure, β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure, sowie aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren durch kurzes Erhitzen mit primären aromatischen Aminen und deren Salzen auf etwa 140° die substituirten Amidosulfosäuren erhalten werden. Erhitzt man diese durch aromatische Alkyle substituirten Naphtylaminsulfosäuren mit dem Amin desselben Alkyls auf etwa 150 bis 160°, so resultiren die im Hauptpatent und dessen beiden Zusätzen beschriebenen m-Naphtylendiaminderivate. Nimmt man dagegen das Amin eines anderen aromatischen Alkyls, so gelangt man zu m-Naphtylendiaminderivaten, die in den beiden Amidogruppen verschiedene Substituenten enthalten.

So entsteht z. B. aus Phenyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure durch Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin das Phenyltolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin. Derartige Derivate können nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren nicht erhalten werden.

Beispiel: 30 kg Phenyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure werden mit 120 kg p-Toluidin und 30 kg salzsaurem p-Toluidin vier bis fünf Stunden auf 150 bis 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit überschüssiger Sodalösung versetzt und das p-Toluidin abgetrieben. Das Phenyltolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin bleibt als Oel zurück und wird mittelst des salzsauren Salzes gereinigt. Man löst das Oel in der gerade nöthigen Menge warmen Alkohols auf und setzt etwa das gleiche Volumen concentrirter Salzsäure hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in Form glänzender gelber Nädelchen oder Blättchen aus. In kaltem und heissem Wasser ist es nahezu unlöslich. Es giebt dabei unter Dissociation Salzsäure an das Wasser ab. In warmem Alkohol und Eisessig ist das salzsaure Salz mässig löslich. In warmem Alkohol löst sich die Base sehr leicht mit grüner Fluorescenz. Bei der Condensation mit Nitrosodimethylanilin entsteht ein blauvioletter basischer Farbstoff.

In obigem Beispiel kann man auch das salzsaure p-Toluidin fortlassen und z. B. 30 kg Phenyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure mit 180 Thln. p-Toluidin auf 160 bis 170° mehrere Stunden lang erhitzen. Die Aufarbeitung ist genau wie oben angegeben wurde. Setzt man an Stelle des p-Toluidins Anilin und verfährt im Uebrigen in derselben Weise, so

gelangt man zu dem im Hauptpatent beschriebenen Diphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin.

Es wurde nun weiter gefunden, dass in dem charakterisirten Verfahren an Stelle der Phenyl- und Tolylnaphtylaminsulfosäuren auch die durch Alkyle der Fettreihe substituirten Naphtylaminsulfosäuren Verwendung finden können. Dieselben können durch Erhitzen der oben genannten Naphtylaminsulfosäuren mit alkylschwefelsauren Salzen, Alkylhalüren etc. unter Zusatz von Alkalien nach dem Verfahren des Patents Nr. 41506 erhalten werden.

Beispiel: 32 kg α_1-naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosaures Natrium (saures Salz) werden mit 25 kg äthylschwefelsaurem Natrium, $4^1/_2$ kg Aetznatron und 100 Liter Wasser sechs bis acht Stunden auf 150 bis 170^0 im Autoclaven erhitzt. Man löst den Inhalt in heissem Wasser, neutralisirt mit Soda, filtrirt und fällt das saure Natriumsalz der Alkyl-α_1-naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Kochsalz aus. Dasselbe ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus concentrirten Lösungen in farblosen Nadeln aus.

In analoger Weise können die übrigen alkylirten Naphtylaminsulfosäuren erhalten werden. Ihre Ueberführung in m-Naphtylendiaminderivate ist an folgendem Beispiel ersichtlich:

30 kg der oben beschriebenen Aethyl-α_1-naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure werden mit 90 kg Anilin und 30 kg salzsaurem Anilin fünf bis sechs Stunden auf 160 bis 170^0 erhitzt. (Es entweicht hierbei schweflige Säure.) Man giesst die Masse in 90 kg verdünnte Salzsäure und filtrirt die ausgeschiedene Aethylphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure ab. Dieselbe kann durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden. Beim Ersatz des Anilins und salzsauren Anilins durch o-Toluidin und dessen Salze erhält man in analoger Weise die Aethyl-o-tolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure.

Die Eigenschaften dieser beiden Säuren sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

	Aethylphenyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure	Aethyl-o-tolyl-$\alpha_1\beta_2$-naphtylendiamin-α_4-sulfosäure
Aussehen	gelbes Pulver	braungelbes Pulver
In Wasser	fast unlöslich	fast unlöslich
In Alkalien	leicht löslich	leicht löslich
Alkoholische Lösung der Natriumsalze fluorescirt	blaugrün	gelblichgrün
Farbstoff mit Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure färbt Wolle	röthlichblau	blau mit schwach rothem Stich.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von in den Amidogruppen alkylirten m-Naphtylendiaminen und deren Sulfosäuren, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent Nr. 75296 und dessen Zusätzen Nr. 76414 und Nr. 77866 angewendeten Naphtylaminsulfosäuren mit einer Sulfogruppe in Metastellung zur Amidogruppe hier die in der Amidogruppe durch Alkyle der fetten oder aromatischen Reihe substituirten Naphtylaminsulfosäuren verwendet und dieselben mit primären aromatischen Aminen bei Abwesenheit oder Gegenwart von deren Salzen auf höhere Temperaturen erhitzt.
2. Die Ausführung des durch Anspruch I. geschützten Verfahrens behufs Darstellung der im Hauptpatent Nr. 75296 und seinen Zusätzen Nr. 76414 und Nr. 77866 beschriebenen, durch zwei gleiche aromatische Reste substituirten m-Naphtylendiamine und deren Sulfosäuren unter Verwendung von

Phenyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure		
„ -α_1- „ -$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure		
„ -α_1- „ -$\beta_2\beta_3$- „		
„ -α_1- „ -$\beta_2\beta_4$- „	und Anilin,	
„ -β_1- „ -$\alpha_2\alpha_4$- „		
„ -β_1- „ -$\alpha_2\beta_4$- „		
„ -α_1- „ -$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure		
p-Tolyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure		
„ -α_1- „ -$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure		
„ -α_1- „ -$\beta_2\beta_3$- „		
„ -α_1- „ -$\beta_2\beta_4$- „	und p-Toluidin.	
„ -β_1- „ -$\alpha_2\alpha_4$- „		
„ -β_1- „ -$\alpha_2\beta_4$- „		
„ -α_1- „ -$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure		

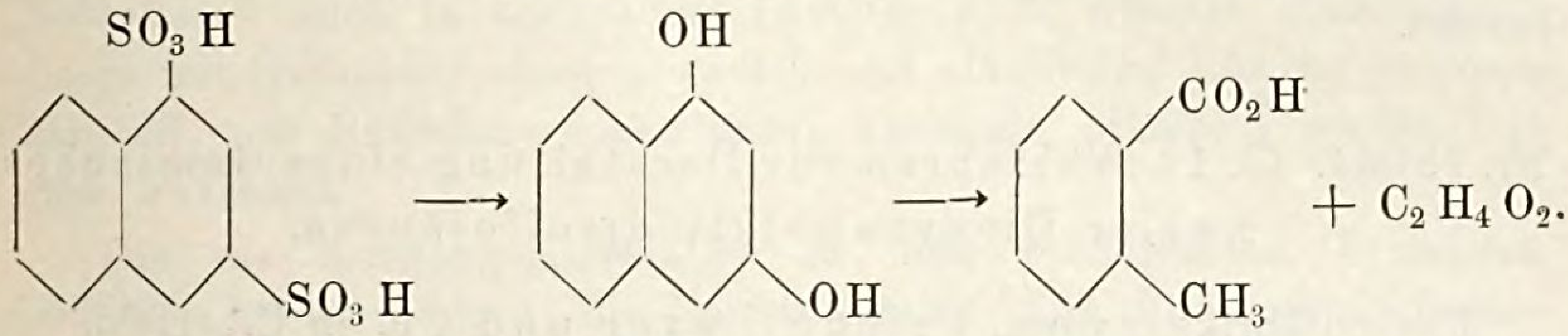
3. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens behufs Darstellung von, durch zwei verschiedene aromatische Reste oder durch je ein Alkyl der aromatischen und der aliphatischen Reihe substituirten, m-Naphtylendiaminen und deren Sulfosäuren unter Verwendung von Phenyl-α_1-naphtylamin-β_2-sulfosäure und p-Toluidin, Aethyl-α_1-naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure und Anilin, Aethyl-α_1-naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure und o-Toluidin.

Nr. 79028. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von o-Toluylsäure aus Naphtalin-m-disulfosäure, oder Naphtol- bezw. Naphtylamin-m-sulfosäure.

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh.
Vom 31. October 1893 ab.

Die Naphtalin-m-disulfosäure soll nach Armstrong und Wynne (Ber. 1891, 24, R. 718; Proc. Chem. Soc. 1890, p. 136) beim Erhitzen

mit Alkalien in ein Trioxynaphtalin übergehen. Nach den vorliegenden Untersuchungen wird bei dieser Operation, falls sie bei genügend hoher Temperatur vorgenommen wird, der Naphtalinring gesprengt und o-Toluylsäure und Essigsäure gebildet:



Ebenso verläuft der Process, wenn man an Stelle der Naphtalin-m-disulfosäure die sich von dieser durch Ersatz einer Sulfogruppe durch OH bezw. NH_2 ableitenden Naphtol- bezw. Naphtylamin-m-sulfosäuren anwendet, nämlich die α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure des Patents Nr. 57910 und 64979, die α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure des Patents Nr. 64979, die β_1-Naphtol-α_2-sulfosäure und die entsprechende β_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure (vergl. die Patentschrift Nr. 78603).

Der Schmelzpunkt der o-Toluylsäure wurde bei 105° C. gefunden; die Analyse von Präparaten verschiedener Darstellung ergab mit der Theorie übereinstimmende Zahlen:

	Ber.	Gef.
C	70,6;	70,58 — 70,46 — 70,52.
H	5,9;	6,06 — 6,06 — 5,89.

Beispiel I.

13,3 kg β_1-naphtol-α_2-sulfosaures Natrium (Patent Nr. 78603) werden in 40 kg Natronlauge von 60 Proc. NaOH eingetragen und im Autoclaven vier Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man in 200 Liter Wasser, neutralisirt mit Salzsäure, kocht auf, filtrirt und säuert das Filtrat stark an. Die ausgeschiedene Toluylsäure wird filtrirt und getrocknet.

In diesem Beispiel kann die β_1-Naphtol-α_2-sulfosäure durch die $\alpha_1\beta_2$-Naphtolsulfosäure ersetzt werden.

Beispiel II.

20 kg β_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure oder die gleiche Menge $\alpha_1\beta_2$-Naphtylaminsulfosäure werden in 60 kg Natronlauge von 60 Proc. NaOH eingetragen und im Autoclaven acht Stunden auf 230 bis 280° erhitzt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel I.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Toluylsäure, darin bestehend, dass man die Naphtalin-m-disulfosäure oder die sich aus dieser durch Ersatz einer Sulfogruppe durch OH bezw. NH_2 ableitenden Naphtol- bezw. Naphtylamin-m-sulfosäuren, nämlich:

α_1-Naphtol-β_2-monosulfosäure (Patente Nr. 57910 und 64979),

α_1-Naphtylamin-β_2-monosulfosäure (Patent Nr. 64979),
β_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (Patent Nr. 78603),
β_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure (Patent Nr. 78603)
mit Aetzalkalien auf 150 bis 300° in offenen oder geschlossenen Gefässen erhitzt.

Nr. 79054. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung eines Gemisches zweier Dioxynaphtalindisulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 17. December 1893 ab.

In der Patentschrift Nr. 40803 ist die Ueberführung von Naphtalintetrasulfosäure in Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäure beschrieben. Da die daselbst zur Verwendung kommende Naphtalintetrasulfosäure kein einheitliches Product, sondern ein Gemisch von mindestens zwei Isomeren repräsentirt, so ist ohne Weiteres ersichtlich, dass es sich in jenem Patent nur um Gemische handeln kann. Nachdem es jedoch gelungen ist, durch Erhitzen von $\beta_1 \beta_3$-Naphtalindisulfosäure mit Sulfirungsmitteln eine einheitliche Tetrasulfosäure zu gewinnen, wurde nunmehr diese durch Verschmelzen mit Alkalien nach dem Verfahren des Eingangs erwähnten Patents in Dioxynaphtalindisulfosäure übergeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass diese Tetrasulfosäure zwei isomere Dioxynaphtalindisulfosäuren liefert.

Beispiel: 100 kg naphtalintetrasulfosaures Natrium werden mit 160 kg Natronlauge (60 proc.) acht Stunden im Druckkessel auf 200° erhitzt. Nach dem Lösen der Schmelze in 250 kg Salzsäure von 21° B. und 150 Liter Wasser krystallisirt die eine Isomere, welche als „Rothsäure“ bezeichnet werden soll, in langen haarfeinen Nadeln aus, die concentrisch gruppirt sind. Die neutralen Salze dieser Säure fluoresciren in Lösung violett. Ihre Menge beträgt 30 Proc. In der Mutterlauge befindet sich die andere als „Gelbsäure“ bezeichnete Isomere. Durch Sättigung ihrer Lösung mit Chlorkalium entsteht das Kalisalz, welches schwerer als das Natronsalz löslich ist und in weissen Blättchen auskrystallisirt. Ihre Menge beträgt 70 Proc. Die neutralen Salze dieser Säure zeigen eine intensiv gelbe Lösung mit starker grüner Fluorescenz. An Stelle von Natron kann zur Schmelze Kali verwendet werden. Die Schmelztemperatur kann von 180 bis 240° schwanken, und die Operation des Verschmelzens lässt sich auch in offenen Gefässen vornehmen. Ferner kann man für die Tetrasulfosäure auch eine entsprechende Menge der aus derselben durch Verschmelzen mit Alkalien zunächst entstehenden Naphtoltrisulfosäure verwenden.

Die beiden Dioxynaphtalindisulfosäuren sind in dem nach Patent Nr. 40893 erhaltenen Gemisch von Dioxynaphtalindisulfosäure jedenfalls mit enthalten.

Ihre Verschiedenheit von den anderen isomeren Säuren ergiebt sich aus umstehender Zusammenstellung.

Beide Dioxynaphtalindisulfosäuren geben mit Diazoverbindungen Farbstoffe, und zwar die „Gelbsäure" nur in alkalischen Lösungen, die „Rothsäure" auch in essigsaurer Lösung; z. B. erzeugt Diazobenzolchlorid mit Gelbsäure einen in saurer und alkalischer Lösung gelben Farbstoff, mit Rothsäure einen sauer blauroth, alkalisch violett löslichen Farbstoff.

Die als Ausgangsmaterialien in dem vorliegenden Verfahren dienenden beiden Säuren, die Naphtalintetra- und die Naphtoltrisulfosäure, lassen sich in folgender Weise darstellen:

a) 100 kg $\beta_1\beta_3$-naphtalindisulfosaures Calcium (bei 200° getrocknet) werden mit 300 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt zuerst vier Stunden auf 90° erhitzt, wobei sich Trisulfosäure bildet, sodann wird der Sulfirkessel, um einem Verlust an Anhydrid vorzubeugen, verschlossen, die Temperatur auf 260° gesteigert und hier sechs Stunden gehalten. Nach dem Erkalten ist die Masse vollständig mit derben Krystallen durchsetzt. Sie wird in Wasser gelöst, mit Kalk neutralisirt, das Kalksalz mit Soda umgesetzt und die Lösung des Natronsalzes bis auf ungefähr 300 Liter eingedampft. Wenn jetzt der kochenden Lösung Kochsalz hinzugefügt wird, so scheidet sich das Natriumsalz der Tetrasulfosäure in der Hitze als schwerer sandiger Niederschlag ab und wird durch Filtration gewonnen.

b) 100 kg naphtalintetrasulfosaures Natrium werden mit 50 kg Natron und 280 kg Wasser acht Stunden auf 180° im Druckkessel erhitzt. Die entstehende hellgelbe Lösung wird mit 125 kg Salzsäure von 21° B. versetzt und so weit eingedampft, dass eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht. Das saure naphtoltrisulfosaure Natron krystallisirt dann allmählich aus.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines Gemisches zweier isomeren Dioxynaphtalindisulfosäuren bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man die durch Weitersulfiren von Naphtalin-$\beta_1\beta_3$-disulfosäure erhältliche Naphtalintetrasulfosäure oder die aus derselben durch Verschmelzen mit Alkalien zunächst entstehenden Naphtoltrisulfosäuren oder die Salze dieser Säuren nach dem Verfahren des Patents Nr. 40893 mit Aetzalkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen auf 180 bis 240° erhitzt.
2. Die Trennung der beiden nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren dargestellten Dioxynaphtalindisulfosäuren unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natriumsalze.

	$\beta_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (vergl. Patent Nr. 67563)	$\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure (vergl. Patent Nr. 67563)	$\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (engl. Patentschrift Nr. 25074. A/1893; Griess, Ber. **13**, 1959)	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure S aus α_1-Naphtol-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure S	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 67563)
Natriumsalz	mikroskopische Nadeln, ziemlich schwer löslich, leicht aussalzbar	lange Nadeln und Spiesse, sehr leicht löslich in Kochsalzlösung	in heissem Wasser ziemlich löslich, in Kochsalzlösung fast unlöslich	leicht lösliche Nadeln, sehr schwer in Kochsalzlösung löslich	leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Kochsalzlösung
Kaliumsalz	—	—	grosse glänzende Nadeln, in heissem Wasser ziemlich leicht, schwer in kaltem löslich	—	—
Fluorescenz der Salzlösungen (alkalisch)	blaugrün	violettblau	blaugrün	schwach blaugrün	violettblau
Eisenchlorid erzeugt in neutraler Lösung	grünblaue, bald missfarbig werdende und verschwindende Färbung	stark violette Färbung	tiefblaue Färbung	grüne Färbung	grasgrüne Färbung
Verhalten zu Chlorkalklösung	wenig Chlorkalk giebt eine geringe, verschwindende Gelbfärbung, mehr eine rosarothe; Ueberschuss von Chlorkalk eine intensiv purpurrothe Färbung	wenig Chlorkalk erzeugt eine gelblich braune Färbung, mehr eine intensivere; durch Ueberschuss verschwindet die Färbung bis auf einen gelblichen Schein	wenig Chlorkalk giebt Orangefärbung, mehr Braunfärbung; ein Ueberschuss bewirkt Aufhellung und Trübung durch einen weissen Niederschlag	wenig Chlorkalk erzeugt eine gelbe, mehr eine rothgelbe Färbung	wenig Chlorkalk erzeugt eine Orangefärbung, die wieder verschwindet; mehr eine bleibende rothorange Färbung, die bei Ueberschuss nach und nach gelber wird.

$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure (englische Patentschrift Nr. 17141 C/1893)	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure des englischen Patents Nr. 14294. 1891			$\alpha_1\alpha_3$-Dioxynaphtalindisulfosäure des Patents Nr. 41934	$\alpha_1\beta_1$-Dioxynaphtalindisulfosäuren des Patents Nr. 49857	Dioxynaphtalindisulfosäuren vorliegenden Patents	
	Säure I	Säure II oder G	Säure III oder R			Gelbsäure	Rothsäure
sehr leicht löslich, krystallisirt aus gesättigter Kochsalzlösung in zarten Nadeln	sehr leicht löslich, auch in Kochsalzlösung	sehr leicht löslich, auch in Kochsalzlösung	sehr leicht löslich, auch in Kochsalzlösung		sind in alkalischer Lösung sehr zersetzlich und geben mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe, mit Oxydationsmitteln β-Naphtochinonsulfosäuren im Gegensatz zu den übrigen Isomeren dieser Tabelle	sehr leicht löslich in Wasser und in Kochsalzlösung	lange haarfeine, concentrisch gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Kochsalzlösung
—	—	—	—	ist nach den Angaben des Patents Nr. 41934 so zersetzlich, dass eine sichere Charakteristik unmöglich ist		weisse Blättchen, schwerer löslich als das Natriumsalz, fast unlöslich in Chlorkaliumlösung	weisse Nadeln, leicht löslich in Wasser
schwach blau	blau	blau	blau			grün	violett
grüne Färbung	grüne Lösung	grüne Lösung	grüne Lösung			blaue Färbung, nach kurzer Zeit violettschwarz	blaugrüne Färbung, nach kurzer Zeit missfarben grünlich
wenig Chlorkalk giebt eine schwache Braunfärbung; ein Ueberschuss bewirkt zunächst intensive Braunfärbung, dann geht die Farbe durch schmutzig Grünbraun in klares Rothbraun über	wenig Chlorkalk erzeugt eine gelbe Lösung, mehr eine rothgelbe Lösung	wenig Chlorkalk giebt grünlichgelbe Lösung, mehr keine Veränderung	wenig Chlorkalk liefert eine braune Lösung, mehr keine Veränderung			leichte, bleibende Gelbfärbung	dunkelbraune Lösung

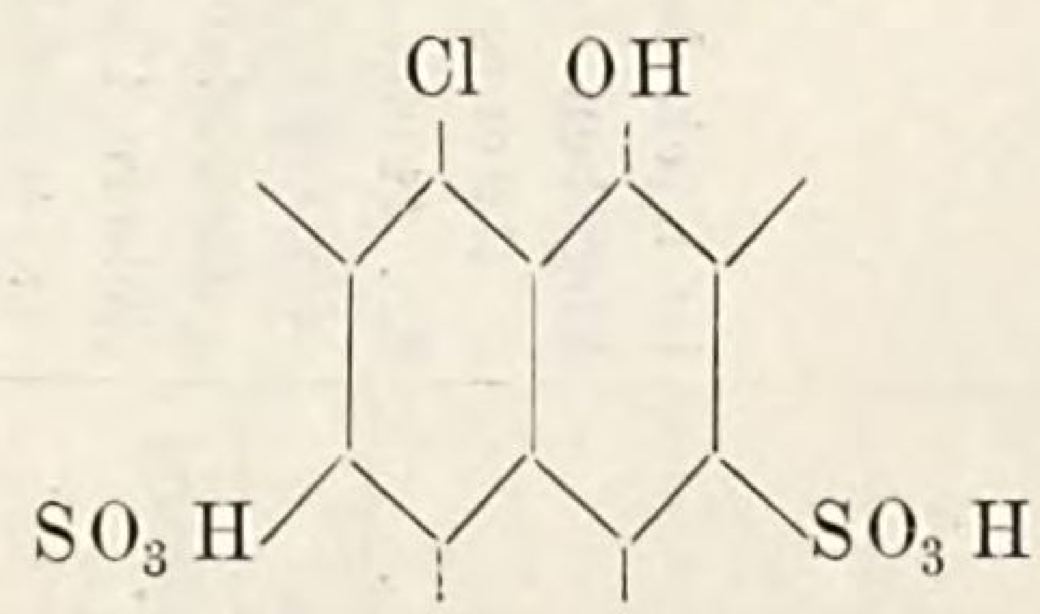
Nr. 79055. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Perichlornaphtoldisulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 20. December 1893 ab.

Wird die Diazoverbindung der mit dem Buchstaben H bezeichneten $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure mit Kupferchlorür in Berührung gebracht, so geht sie glatt in die Perichlornaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure über. Diese Säure ist ein werthvolles Zwischenproduct für die Darstellung von Azofarben.

Sie kann aufgefasst werden als ein Chlor-Substitutionsproduct der α_1-Naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, die aus derjenigen Naphtylamindisulfosäure erhalten wird, die beim Nitriren und Reduciren der $\beta_1 \beta_4$-Naphtalindisulfosäure entsteht. Nachstehende Constitutionsformel



lässt dies Verhältniss ohne Weiteres erkennen. Um sich über den Einfluss des Chlors Rechenschaft zu geben, muss man daher die Azoderivate, die aus der vorliegenden Säure erhalten werden, vergleichen mit den Azoderivaten der α_1-Naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, die durch Verkochen der Diazoverbindung der α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure des Patents Nr. 27346 entsteht. Es hat sich nun gezeigt, dass durch den Eintritt des Chloratoms in die Peristellung die Nüance der Farbstoffe ganz ausserordentlich verändert (blauer) wird und dass sich deren Wasch- und Lichtechtheit wesentlich erhöht.

Die Herstellung der Säure geschieht beispielsweise folgendermassen:

50 kg $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure werden in die gelb gefärbte, schwer lösliche Diazoverbindung übergeführt. Letztere wird abfiltrirt und in 10 proc. Salzsäure vertheilt. Man giebt dann bei 10° C. eine Lösung von 5 kg Kupferchlorür hinzu und hält bei dieser Temperatur unter gutem Rühren so lange, bis die gelbe Farbe verschwunden und alles in Lösung gegangen ist. Man fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt vom Schwefelkupfer ab und sättigt das Filtrat in der Siedehitze mit Kochsalz. Beim Erkalten scheidet sich das saure Natronsalz der gebildeten Chlornaphtoldisulfosäure in farblosen nadelförmigen Krystallen nahezu quantitativ aus.

Die sauren Salze der Chlornaphtoldisulfosäure krystallisiren gut. Das saure Baryumsalz krystallisirt aus der mit Chlorbaryum versetzten

Lösung des Natriumsalzes in Form glänzender Nadeln aus, die 6 Mol. Krystallwasser enthalten. Es ist ziemlich schwer löslich. Aus dem Baryumsalz erhält man durch Umsetzung mit Kaliumsulfat das in Blättchen krystallisirende, ziemlich leicht lösliche saure Kalisalz. Die neutralen Salze sind sehr leicht löslich; ihre Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Durch Eisenchlorid werden sie dunkelgrün gefärbt. Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Sulfosäure wird beim Eindampfen der Lösung als krystallinische, sehr zerfliessliche Masse erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Perichlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure bezw. ihrer Salze durch Einwirkung von Kupferchlorür auf die Diazoverbindung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Nr. 79132. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure.

Dr. Georg Tobias in Berlin.

Vom 28. November 1893 ab.

Nach dem Verfahren des Patents Nr. 74688 werden die Salze der β-Naphtylsulfaminsäure beim Erhitzen von β_1-naphtylamin-α_1-sulfosauren Salzen auf 200 bis 230^0 erhalten.

Davon völlig abweichend verhalten sich die Salze der α-Naphtylsulfaminsäure, indem sie schon bei einer erheblich niedriger liegenden Temperatur umgekehrt in die Salze der α-Naphtylamin-o-sulfosäure übergehen.

Die α-Naphtylsulfaminsäure ist unter dem Namen Thionaphtamsäure zuerst von Piria neben Naphthionsäure durch längeres Erwärmen von α-Nitronaphtalin mit wässerig-alkoholischem Ammoniumsulfit erhalten worden. Vortheilhafter gewinnt man sie gemäss der von W. Traube (Ber. **23**, 1890, 1653; und **24**, 1891, 360) gegebenen allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe bei der durch Abkühlung gemässigten Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin, Schwefelsäureanhydrid oder stark rauchender Schwefelsäure auf überschüssiges, durch Lösungsmittel verdünntes α-Naphtylamin.

Die in dem Reactionsproduct als Naphtylaminsalz enthaltene α-Naphtylsulfaminsäure wird nach Traube's Vorschrift durch Digeriren mit wässerigem Ammoniak als Ammoniumsalz in wässerige Lösung gebracht, während die Naphtylaminlösung nach dem Trocknen und Ersatz des in α-Naphtylsulfaminsäure übergeführten Naphtylamins wieder benutzbar ist.

Zur Gewinnung von α-Naphtylamin-o-sulfosäure dient am einfachsten das α-naphtylsulfaminsaure Natrium. Zu seiner Darstellung

wird das Ammoniumzalz in der auf die oben angegebene Weise erhaltenen Lösung mit Natronlauge oder Natriumcarbonat versetzt. Das in der Kälte nicht sehr leicht lösliche Natriumsalz krystallisirt dann beim Einengen der Lösung heraus oder kann durch Kochsalz in wasserfreien Blättchen aus der Lösung abgeschieden werden. Es lässt sich ohne Zersetzung bei 100^0 trocknen.

Behufs Ueberführung in $\alpha_1 \beta_1$-naphtylaminsulfosaures Natrium erhitzt man das zuvor gut getrocknete α-naphtylsulfaminsaure Natrium in einem geschlossenen Gefäss in einer völlig trockenen und möglichst sauerstofffreien Atmosphäre, also z. B. in einem trockenen Kohlensäurestrom, einige Stunden auf 185 bis 190^0, d. h. so lange, bis die verdünnte Lösung einer Probe, nach Zusatz von Salzsäure aufgekocht, beim Uebersättigen mit Natronlauge keine Naphtylaminabspaltung mehr anzeigt. An die Innehaltung der in obigem Beispiel angeführten engen Temperaturgrenzen von 185 bis 190^0 ist man jedoch keineswegs gebunden. Die Umwandlung der α-naphtylsulfaminsauren in α-naphtylamin-o-sulfosaure Salze tritt, wenn auch langsamer, schon bei einer um 15^0 niedriger liegenden Temperatur ein. Da ferner auch bei der erstgenannten Temperatur die Umwandlung nicht plötzlich erfolgt, sondern noch längere Zeit in Anspruch nimmt, andererseits das entstehende Salz der α-Naphtylamin-o-sulfosäure Temperaturen bis 240^0 ohne Zersetzung verträgt, kann man auch von vornherein eine wesentlich höhere Reactionstemperatur als die im Beispiel angeführte wählen. Der Process vollendet sich dann in entsprechend kürzerer Zeit.

Dass bei diesem Verfahren das α-naphtylamin-o-sulfosaure Salz direct aus demjenigen der α-Naphtylsulfaminsäure entsteht und der Process nicht, unter Bildung von Naphthionat als Zwischenproduct, auf dem Verfahren des Patents Nr. 56563 beruht, ergiebt sich unmittelbar aus der Thatsache, dass die Umlagerung hier bei einer Temperatur sich vollendet, bei welcher sie beim Natriumnaphthionat noch nicht beginnt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_1$-Naphtylaminsulfosäure durch Erhitzen α-naphtylsulfaminsaurer Salze auf Temperaturen von 170 bis 240^0 C.

Nr. 79243. Cl. 12. Verfahren zur Trennung der bei der Sulfirung von $\beta_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure entstehenden β-Naphtylamindisulfosäuren.

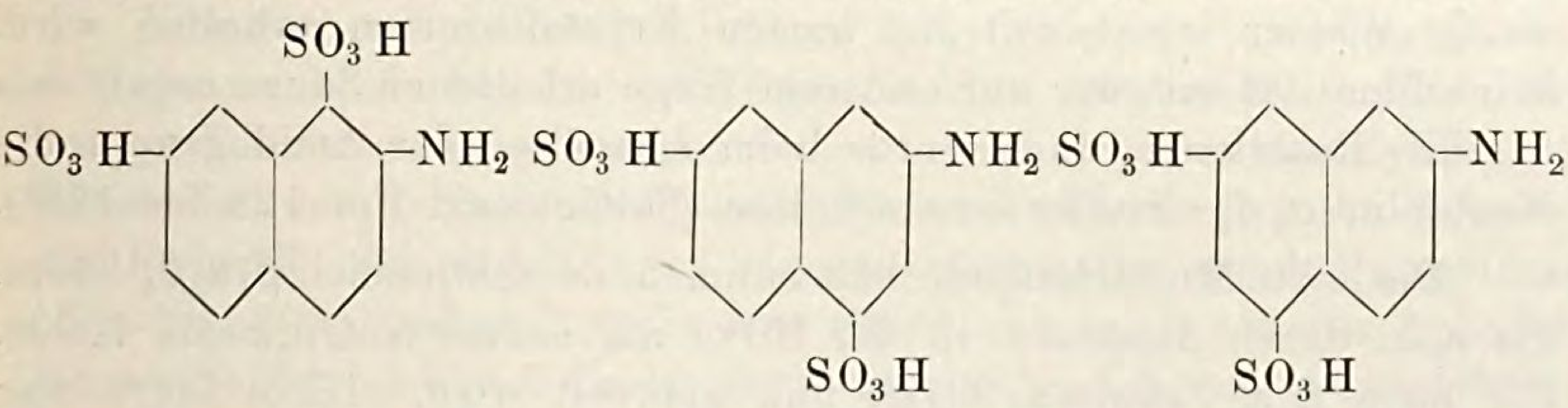
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 4. Februar 1894 ab.

Ueber die beim Weitersulfiren der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entstehenden Producte ist bisher noch nichts Näheres bekannt geworden.

Armstrong und Wynne (Proc. chem. soc. 1890, p. 131) haben allerdings Versuche hierüber angestellt, doch geben diese Autoren selbst an, dass ihnen die Trennung der entstehenden Sulfosäuren nicht gelungen sei; zudem haben sie wahrscheinlich ein unreines, β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure haltiges Material verarbeitet, da sie aus dem Sulfirungsgemisch die β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_3$-disulfosäure isoliren konnten, deren Entstehung aus der δ-Säure nur durch eine Wanderung der Sulfogruppe zu erklären wäre. Ferner vermuthen die genannten Autoren, dass eine andere der beim Weitersulfiren von β-Naphtylamin-δ-sulfosäure entstehenden Isomeren identisch sei mit der β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure.

Es wurde nun gefunden, dass beim Behandeln der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte immer ein Gemisch von drei Disulfosäuren entsteht, für die die Constitutionen:



nachgewiesen worden sind. Von diesen sind die letzten beiden schon länger bekannt; die zweite Säure erhält man bekanntlich durch Nitrirung und Reduction der Naphtalin-$\alpha_1\beta_3$-disulfosäure als Nebenproduct, die dritte Säure durch Sulfirung der β-Naphtylamin-γ-sulfosäure. Die erste Säure dagegen war bisher noch unbekannt. Sie lässt sich auch aus der β_1-Naphtol-β_4-sulfosäure durch Behandeln mit Schwefelsäurechlorhydrin bei niederen Temperaturen und Erhitzen der so entstehenden β_1-Naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure mit Ammoniak erhalten. Zur Trennung der drei Säuren kann man vortheilhaft die verschiedene Löslichkeit ihrer neutralen Natrium- und Kaliumsalze benutzen. Von den Kaliumsalzen ist das der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure am schwersten löslich, von den Natriumsalzen das der β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure; die β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure bildet äusserst leicht lösliche neutrale Salze.

Beispiel zur Darstellung und Trennung der drei Säuren:

20 kg β-Naphtylamin-δ-sulfosäure werden in 80 kg rauchende Schwefelsäure (20 bis 30 Proc. SO_3) kalt eingetragen und bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage stehen gelassen. Dann giesst man in Wasser, neutralisirt mit Kalk, filtrirt, fällt genau mit Pottasche aus und dampft die Kaliumsalzlösung auf 60 Liter ein. Bei ein- bis zweitägigem Stehen in der Kälte krystallisirt dann das Kaliumsalz der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure fast vollständig aus. Beim Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wird es rein in prachtvollen walnussgrossen Krystallen erhalten. Die Säure liefert beim Abspalten der Amidogruppe

Naphtalin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure; es muss ihr also die oben gegebene Constitution zukommen. Aus der Mutterlauge, die die beiden anderen Salze enthält, werden diese zunächt als saure Kaliumsalze durch Ansäuern mit Salzsäure in der Hitze und Erkaltenlassen abgeschieden. Diese Kaliumsalze werden nach dem Absaugen in wenig kochendem Wasser gelöst und durch Zusatz einer heissgesättigten Lösung von 11 kg Chlorbaryum in die sauren Baryumsalze übergeführt, die nach dem Erkalten abfiltrirt und abgesaugt werden. Diese werden dann mit der nöthigen Menge Soda und Wasser in die neutralen Natriumsalze übergeführt, deren Lösung vom Baryumcarbonat abfiltrirt und auf circa 25 Liter eingedampft wird. Bei mehrtägigem Stehen entsteht dann ein feinkörniger Krystallbrei, der von der Mutterlauge durch Absaugen oder Centrifugiren getrennt wird. Das ausgeschiedene Salz ist das neutrale Natriumsalz der $\beta_1\alpha_2\beta_4$-Säure, das durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser leicht rein in harten Krystallkrusten erhalten wird. Seine Identität mit der auf anderem Wege erhaltenen Säure ergab sich in allen Reactionen, auch wurde beim Abspalten der Amidogruppe die Naphtalin-$\alpha_1\beta_3$-disulfosäure erhalten (Sulfochlorid Fp. 128 bis 129^0).

Die letzte Mutterlauge enthält nunmehr ausschliesslich $\beta_1\alpha_3\beta_4$-Säure, die man durch Ansäuern in der Hitze als saures Natriumsalz isolirt, das nach dem Erkalten filtrirt und gepresst wird. Diese Säure war leicht mit der auf anderem Wege erhaltenen $\beta_1\alpha_3\beta_4$-Säure zu identificiren.

Nach obigem Verfahren wurde von der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_4$- und der $\alpha_2\beta_4$-disulfosäure je 25 Proc., und von der β_1-Naphlylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure 50 Proc. Ausbeute erhalten.

Man kann die Trennung auch bloss durch fractionirte Krystallisation der Kaliumsalze bewirken, indem nach der Abscheidung des β_1-naphtylamin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosauren Kaliums beim weiteren Concentriren der Lösung zunächst nur β_1-naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosaures Kalium auskrystallisirt, während hauptsächlich nur das Kaliumsalz der dritten Isomeren in Lösung bleibt. Jedoch ist diese zweite Trennungsart nicht ganz so scharf wie die erstgenannte.

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung der drei beim Sulfiren von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entstehenden isomeren β-Naphtylamindisulfosäuren, darin bestehend, dass man diese Säuren in die Kaliumsalze überführt, die β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure als neutrales Kaliumsalz zur Abscheidung bringt, die in den Mutterlaugen verbleibenden Kaliumsalze der beiden anderen Säuren in die Natriumsalze verwandelt und die β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure in Form des neutralen Natriumsalzes zur Abscheidung bringt, wobei das leichter lösliche β_1-naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosaure Natrium in Lösung bleibt, oder dass man nach Abscheidung des Kaliumsalzes der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure durch weiteres Concentriren der Mutterlaugen die

β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure als neutrales Kaliumsalz abscheidet, wobei in der Lösung hauptsächlich das Kaliumsalz der β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure verbleibt.

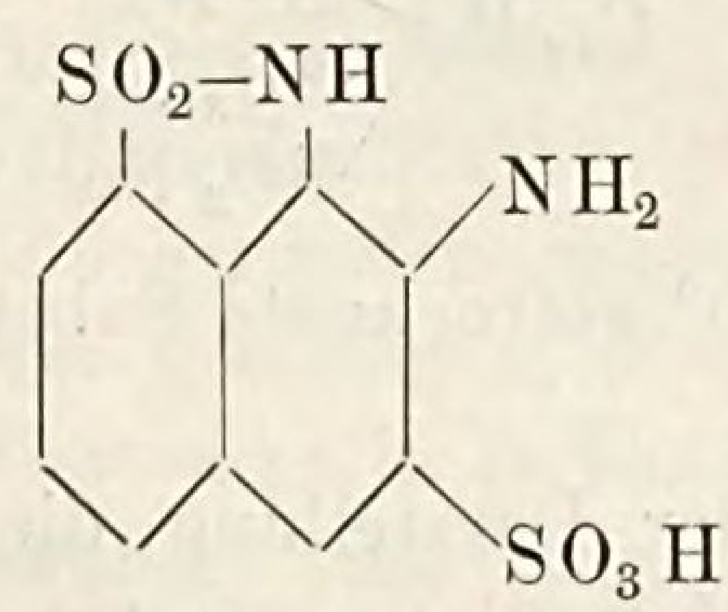
Nr. 79566. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Naphtsultamdisulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 19. Februar 1893 ab.

Durch die Arbeiten von Schultz, Erdmann, Bernthsen, Nietzki u. A. ist eine neue Gruppe von Naphtalinderivaten bekannt geworden, deren Glieder als innere Anhydride von Naphtolsulfosäuren zu betrachten sind und als Sultone bezeichnet werden.

Von den entsprechenden inneren Anhydriden der Amidonaphtalinsulfosäuren ist bisher nur ein Repräsentant dargestellt worden, und zwar auf ziemlich langwierigem Wege. Beim Erhitzen des Xylidinazofarbstoffes der ε-Naphtolsulfamidsulfosäure mit verdünnten Alkalien und Reduction des so gebildeten neuen Azofarbstoffes erhielt Bernthsen (Ber. 23, 3094) neben Xylidin eine Säure, die er als inneres Anhydrid einer o-Naphtylendiamindisulfosäure anspricht und der er die Constitution



beilegt.

Ein neuer Weg, um zu derartigen inneren Anhydriden von Amidonaphtalinsulfosäuren, die als Naphtsultamsulfosäuren bezeichnet werden sollen, zu gelangen, ist folgender, der sich überdies durch seine leichte Ausführbarkeit auszeichnet:

Erwärmt man solche Naphtylaminsulfosäuren, welche die Amido- und Sulfogruppe in Peristellung zu einander enthalten, mit rauchender Schwefelsäure, so tritt Anhydridbildung zwischen den Perisubstituenten, vielfach auch noch eine weitere Sulfirung ein und man erhält Naphtsultamsulfosäuren.

Von den Perinaphtylaminsulfosäuren kommen folgende in Betracht:

α_1-Naphtylamin-α_4-mono- und $\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure S (Patent Nr. 40571),

α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure (Patent Nr. 70857),

α_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure (ε) (Patent Nr. 45776),

α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure (Patent Nr. 56058).

Beispiel: 300 Gew.-Thle. des sauren Natriumsalzes der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure werden in 600 Gew.-Thle. rauchende Schwefel-

säure von 40 Proc. Anhydridgehalt allmählich eingerührt, wobei Lösung stattfindet. Beim Erwärmen dieser Lösung bis gegen 80 oder 90° erstarrt dieselbe zu einer festen weissen Masse. Man erhitzt noch so lange weiter, bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Wasser keine Diazoverbindung mehr liefert und beim Versetzen mit Diazobenzolsulfosäure keinen Farbstoff mehr giebt. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, trägt man das Product in Eiswasser ein, versetzt mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, filtrirt vom ausgeschiedenen Gyps ab und dampft das Filtrat ein.

Will man das Natriumsalz gewinnen, so fällt man aus der Lösung des Calciumsalzes durch Sodalösung das Calcium aus, filtrirt ab und verdampft das Filtrat zur Trockne.

Beim Versetzen der heissen concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Alkohol und nachherigem Abkühlen scheidet sich das Salz fast vollkommen in glänzenden, krystallwasserhaltigen, grossen gelben Blättern ab, die sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen.

Bei der Analyse lieferte dieses Natriumsalz Zahlen, welche auf die Formel

$$C_{10}H_4\left\langle\begin{array}{l} SO_2 \\ N-Na \\ SO_3Na \\ SO_3Na \end{array}\right.$$

stimmten (gef. für die 160° getrocknete Substanz 16,26 und 16,35 Proc. Na, ber. 16,01 Proc. Na).

Es ist sonach bei der Darstellung dieses Anhydrids auch noch eine Sulfogruppe in das Molecül eingetreten.

Das erwähnte Natriumsalz löst sich sehr leicht in Wasser, fast nicht in absolutem Alkohol. Seine wässerige Lösung besitzt eine gelbe Farbe und starke grüne Fluorescenz, die in ihrer Schönheit und Intensität an diejenige des Fluoresceïns erinnert und noch in starker Verdünnung deutlich hervortritt. Diese Eigenthümlichkeit ist dem Umstande zuzuschreiben, dass das Natrium direct an den Stickstoff gebunden ist, denn beim Versetzen der wässerigen Lösung des Trinatriumsalzes mit Säuren, selbst Essigsäure, verschwinden die Fluorescenz sowohl wie die gelbe Färbung vollkommen.

Versetzt man die so erhaltene saure Lösung mit Kochsalz, so krystallisirt das Dinatriumsalz in feinen, rein weissen Nadeln aus.

Die $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsultam-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure, die sich im Gegensatz zu den anderen Naphtsultamsulfosäuren mit Diazoverbindungen nicht combiniren lässt, kann zur Darstellung neuer Naphtalinderivate, vor Allem der α_1-Amido-α_4-naphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure dienen. Diese Säure combinirt sich nämlich mit Diazoverbindungen zu werthvollen Farbstoffen, die im Allgemeinen blauer bezw. grüner färben als die entsprechenden

Producte aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure. Wie diese letztere, vermag sich auch die neue α_1-Amido-α_4-naphtol-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure nicht nur mit 1 Mol., sondern unerwarteter Weise auch mit 2 Mol. einer Diazoverbindung unter geeigneten Bedingungen zu combiniren. Dabei wird eine Sulfogruppe — offenbar die in β_1-Stellung befindliche — abgespalten und durch die Azogruppe substituirt.

Beim Behandeln der α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure wird ebenfalls die oben beschriebene Naphtsultamdisulfosäure S erhalten.

Isomere Verbindungen entstehen aus den anderen Perinaphtylaminsulfosäuren, und zwar aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure die $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, aus α_1-Naphtylamin-$\alpha_3 \alpha_4$-disulfosäure und der α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \alpha_4$-disulfosäure (ε), Säuren, die als $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultamdisulfosäure D und $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultamdisulfosäure ε bezeichnet werden.

Diese naphtsultamdisulfosauren Salze absorbiren sämmtlich in saurer Lösung keine salpetrige Säure, dagegen kuppelt sich nur die Naphtsultamdisulfosäure S nicht mit Diazobenzolsulfosäure; die übrigen geben in alkalischer Lösung mit dieser Diazoverbindung Färbungen.

Die basischen Trinatriumsalze dieser Naphtsultamdisulfosäuren sind sämmtlich gelb gefärbt und ausserordentlich leicht in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich; die Fluorescenz tritt am intensivsten bei der Naphtsultamdisulfosäure S hervor.

Beim Versetzen der concentrirten wässerigen Lösungen dieser basischen Salze mit Salzsäure scheiden sich — eventuell nach Zusatz von Kochsalz — die Dinatriumsalze in farblosen Nadeln ab.

Die Naphtsultamsulfosäuren sind durch ihre ausserordentliche Beständigkeit gegen Alkalien charakterisirt.

Sie verändern sich weder beim Kochen mit Alkalilauge oder Ammoniak, noch beim Erhitzen mit verdünnten Säuren.

Die Sultambindung ist daher eine viel festere als die Sultonbindung, denn die Naphtosultonderivate werden meist schon beim anhaltenden Kochen mit Wasser, momentan beim Erwärmen mit Alkalien in die entsprechenden Naphtolsulfosäuren übergeführt.

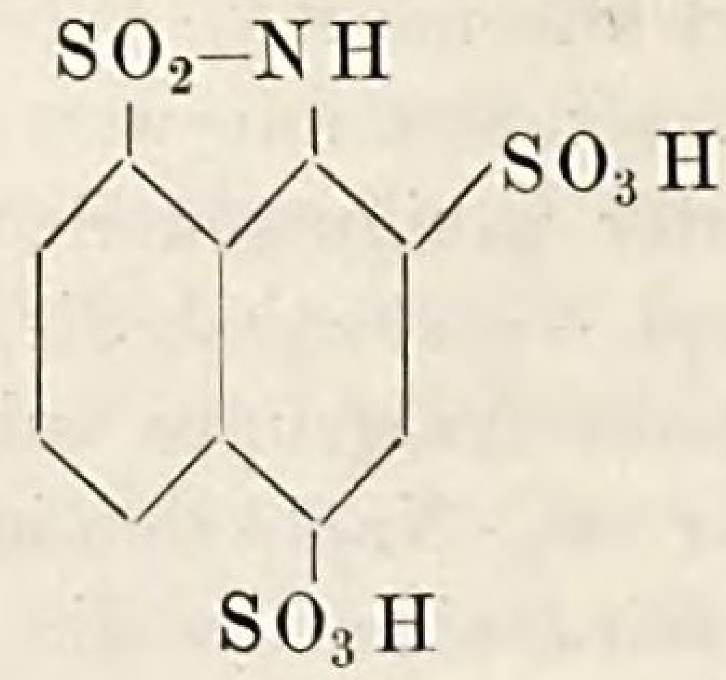
Nur durch schmelzende Alkalien wird die Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff im Sultamring gelöst. Aus der Naphtsultamdisulfosäure S wird so zunächst eine Amidonaphtoldisulfosäure und beim weiteren Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak eine Dioxynaphtalindisulfosäure erhalten. Dieselbe erwies sich als identisch mit der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure[1]).

[1]) Diese Dioxynaphtalindisulfosäure wurde zuerst aus der α-Naphtol-δ-disulfosäure S des Patents Nr. 40571 durch Weitersulfiren und Verschmelzen der entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure S mit Alkalien erhalten.

Der Beweis für ihre Constitution ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen:

1. Die α-Naphtol-δ-disulfosäure enthält die Substituenten in folgender

Sonach muss der Naphtsultamdisulfosäure S die Constitution



zukommen.

Bei dem Verschmelzen der Naphtsultamsulfosäuren mit Alkalien konnte das Auftreten von Naphtylaminsulfosäuren nicht beobachtet werden; es entstehen hierbei direct die Amidonaphtolsulfosäuren. Ueberhaupt ist es noch auf keinem Wege gelungen, von den Naphtsultamsulfosäuren durch Aufspaltung des Fünferringes zu den entsprechenden α-Naphtylaminsulfosäuren zu gelangen.

An Stelle von rauchender Schwefelsäure kann man in obigem Beispiel mit gleichem Erfolge Schwefelsäuremonochlorhydrin verwenden. Hierbei konnte aus dem Product der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure neben der entsprechenden Sultamdisulfosäure auch die α_1-Naphtylamin-$\beta_1 \alpha_2 \alpha_4$-trisulfosäure in sehr geringer Menge isolirt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Naphtsultamsulfosäuren, darin bestehend, dass man Perinaphtylaminsulfosäuren oder deren Salze mit rauchender Schwefelsäure (oder deren Ersatzmitteln) behandelt.

Nr. 79577. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Naphtylendiaminsulfosäuren.

Alfred Fischesser und Co. in Lutterbach i. Els.

Vom 10. März 1894 ab.

Zur Darstellung von Naphtylendiaminsulfosäuren sind bisher folgende Methoden angewendet worden:

1. Sulfuriren von Naphtylendiaminen,

Stellung: $OH : SO_3H : SO_3H = \alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_4$ (Armstrong und Wynne, Proc. chem. soc. 1890, p. 126).

2. Die α-Naphtoltrisulfosäure S vermag sich nicht mehr mit Diazoverbindungen zu vereinigen; es müssen sonach sowohl -o- wie -p-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt sein.

3. Die α-Naphtoltrisulfosäure S geht durch Auflösen ihres Natriumsalzes in concentrirter Schwefelsäure und Zusatz der berechneten Menge Salpetersäure unter Kühlung glatt in das Brillantgelb des Patents Nr. 40571 über, dem als Derivat des Martiusgelbs die Constitution $OH : NO_2 : NO_2 : SO_3H = \alpha_1 : \beta_1 : \alpha_2 : \alpha_4$ zukommt.

2. Reduction der entsprechenden Azoverbindungen,

3. Reduction der entsprechenden Dinitro- und Nitroamidosulfosäuren,

4. Einwirkung von Ammoniak auf die entsprechenden Dioxy- und Amidooxynaphtalinsulfosäuren.

Eine neue, allgemein anwendbare Methode besteht in der Einwirkung von Sulfitlösungen auf die Dinitronaphtaline. Bemerkenswerth bei dieser Reaction ist der gleichzeitig mit der Reduction der Nitrogruppen erfolgende Eintritt von Sulfogruppen in den Naphtalinkern; die Anzahl derselben variirt mit der Art des angewendeten Dinitronaphtalins und der eingeschlagenen Arbeitsweise.

Beispiel I.

Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamintrisulfosäure aus Peridinitronaphtalin.

Die Ueberführung des Peridinitronaphtalins in $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamintrisulfosäure erfolgt am glattesten durch wässerige Lösungen von Bisulfiten. Bei Anwendung wässerig-alkoholischer Lösungen von Bisulfiten entsteht neben der $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamintrisulfosäure auch $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin, bei Einwirkung von wässerigen Lösungen neutraler Sulfite wird das Peridinitronaphtalin zum grossen Theil in eine von der $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamintrisulfosäure verschiedene Naphtylendiaminsulfosäure übergeführt.

Man kann demgemäss wie folgt verfahren:

20 kg fein gemahlenes Peridinitronaphtalin werden mit 200 kg 40 proc. Natriumbisulfitlösung in offenen oder geschlossenen Gefässen zum Kochen erhitzt, bis sämmtliches Dinitronaphtalin gelöst ist. Die tiefgelb gefärbte Lösung wird darauf mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch sich die entstandene Naphtylendiamintrisulfosäure in Form des sauren Natronsalzes:

$$C_{10}H_3\begin{matrix}(NH_2)_2\\(SO_3Na)_2\\SO_3H\end{matrix} + 2\text{ aq.}$$

krystallinisch abscheidet. Die Abscheidung kann durch Einleiten von Salzsäuregas event. vervollständigt werden. Für die meisten Zwecke ist jedoch die Abscheidung der Säure nicht nothwendig, sondern man kann die von überschüssiger schwefliger Säure befreite Lösung direct benutzen.

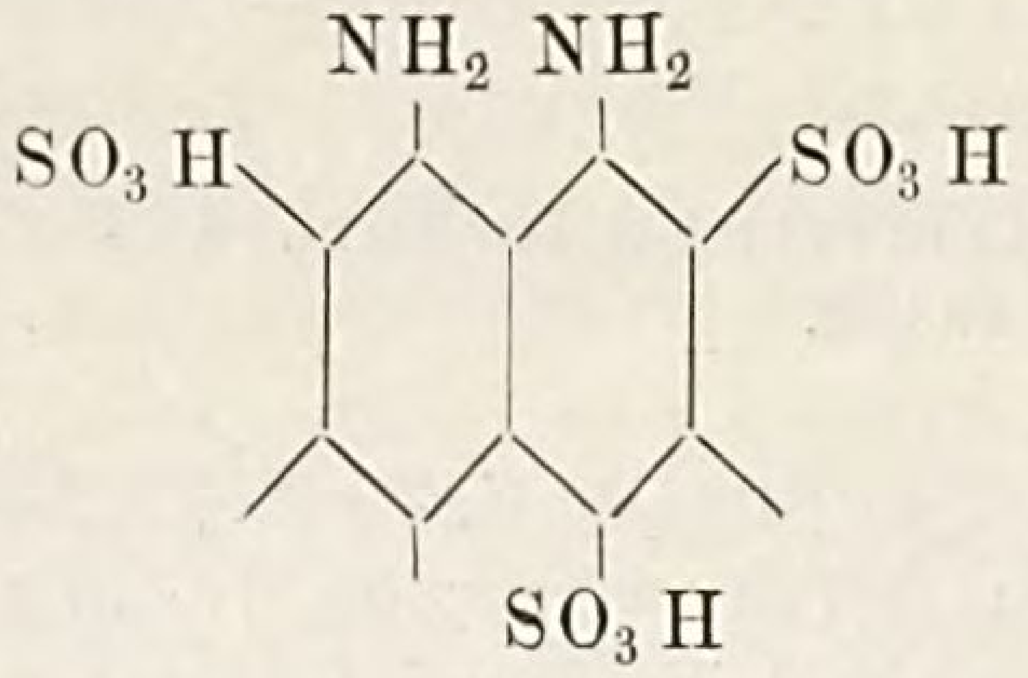
Das saure Natronsalz der neuen Naphtylendiamintrisulfosäure ist leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser; die Lösung zeigt nur sehr geringe grünliche Fluorescenz und wird — wenn nicht zu verdünnt — durch Mineralsäuren, Kochsalz und Alkohol gefällt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung gelbbraun. Die Naphtylendiamintrisulfosäure vereinigt sich mit 1 Mol. Diazoverbindung

zu Azofarbstoffen; sie wird durch salpetrige Säure in eine Azimidoverbindung übergeführt. Das saure Baryumsalz, welches schwerer löslich ist als das Natronsalz, krystallisirt aus heisser, wässeriger Lösung mit 3 Mol. Krystallwasser, entsprechend der Formel:

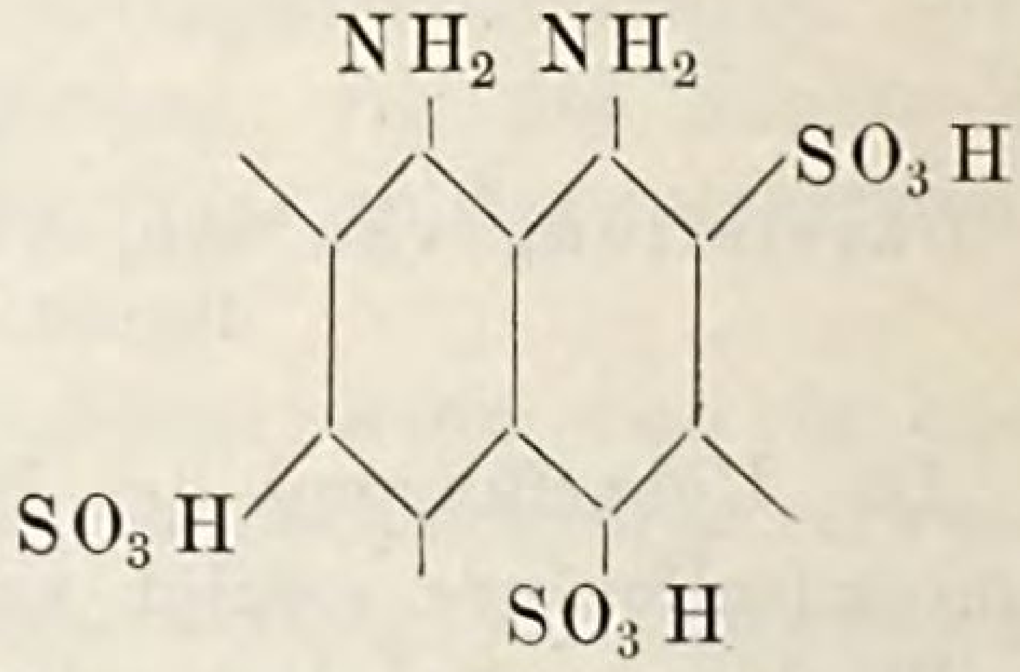
$$C_{10}H_3\begin{matrix}(NH_2)_2\\(SO_3)_2Ba\\SO_3H\end{matrix} + 3\ aq.$$

(H_2O: ber. 9,2 Proc., gef. 10 Proc.; Ba: ber. 23,3 Proc., gef. 23,3 Proc.).

Nach ihrer Bildungsweise ist die Säure ein Derivat des $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamins; ihre Constitution entspricht wahrscheinlich einem der beiden folgenden Schemata:



oder



Sie soll in der Farbstofffabrikation Verwendung finden.

Beispiel II.

Darstellung einer neuen $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamindisulfosäure aus Anadinitronaphtalin.

Kocht man Anadinitronaphtalin anhaltend mit wässerigen Lösungen von Bisulfiten, so entsteht eine bisher unbekannte $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamindisulfosäure. Bei Anwendung wässerig-alkoholischer Bisulfitlösungen bildet sich daneben auch $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin. Man benutzt zur Darstellung der neuen Naphtylendiamindisulfosäure daher zweckmässig eine wässerige Natriumbisulfitlösung und verfährt etwa folgendermaassen:

20 kg fein gemahlenes Anadinitronaphtalin werden mit 200 kg 40proc. Natriumbisulfitlösung bis zum Verschwinden des Dinitronaphtalins unter Rückfluss oder in geschlossenen Gefässen gekocht. Alsdann verjagt man die überschüssige schweflige Säure durch Zusatz der nöthigen Menge Salzsäure zur kochenden Reactionsmasse und erhält so eine Lösung des Natronsalzes der neuen $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamindisulfosäure, die für die meisten Zwecke direct benutzbar ist. Will man die Naphtylendiamindisulfosäure aber in festem Zustande abscheiden, so kann man zweckmässig folgendermaassen verfahren: Man engt die ursprüngliche Lösung ein, lässt erkalten, damit das entstandene Glaubersalz grösstentheils auskrystallisirt, und versetzt die von den Krystallen mechanisch getrennte Lauge mit einem Ueberschuss concentrirter Salzsäure. Die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamindisulfosäure scheidet sich ab, wird abfiltrirt und kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie ist leicht löslich in Wasser, namentlich in heissem, und wird daraus durch

Salzsäure wieder abgeschieden. Mit Diazoverbindungen tritt die Säure zu Azofarbstoffen zusammen, salpetrige Säure liefert eine gelbe, mässig lösliche Tetrazoverbindung, aus welcher mit Aminen und Phenolen Diazofarbstoffe erhalten werden können. Die Lösungen der sehr leicht löslichen, neutralen Alkalisalze fluoresciren bläulich grün. Die sauren Alkalisalze, die man aus den neutralen Salzen durch Zusatz von Essigsäure erhält, sind leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Kochsalzlösung; ihre Lösungen fluoresciren nicht und werden durch Eisenchlorid röthlich blau gefärbt. Die Färbung geht bei längerem Stehen in Violett über. Das saure Baryumsalz ist in Wasser nur mässig löslich und krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser, entsprechend der Formel:

$$C_{10}H_4(NH_2)_2, SO_3H, SO_3\frac{Ba}{2} + 5 \text{ aq.}$$

Analyse: H_2O: gef. 18,67 Proc., ber. 18,93 Proc.; Ba: gef. 14,1 Proc., ber. 14,41 Proc.; 0,6405 g brauchten zur Neutralisation 6,6 ccm $^1/_5$ Normalnatronlauge (ber. 6,7 ccm), und zur Ueberführung in die Tetrazoverbindung 15 ccm $^1/_5$ Normalnitritlösung (ber. 14,4 ccm).

Die Säure ist ihrer Bildungsweise nach ein Derivat des $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamins. Von $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiaminsulfosäuren ist bislang nur eine bekannt, nämlich die in der Patentschrift Nr. 61174 beschriebene, welcher die Constitution: $NH_2 : NH_2 : SO_3H : SO_3H = \alpha_1\alpha_3\beta_2\beta_4$ zukommt. Dieselbe ist von der vorliegenden Säure jedoch verschieden, da sie nach den Angaben der genannten Patentschrift auch in heissem Wasser fast unlöslich ist und eine unlösliche Tetrazoverbindung bildet.

Beispiel für die Arbeitsweise mit neutralen Sulfiten:

20 kg fein gemahlenes Anadinitronaphtalin werden mit 400 kg einer Lösung von neutralem Ammonsulfit von 17° B. unter Rückfluss gekocht. Nach eingetretener Lösung des Dinitronaphtalins, welche rascher erfolgt als bei Verwendung von Natriumbisulfit, wird die Masse eingeengt und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Hierdurch fällt die entstandene $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamindisulfosäure, gemengt mit Salmiak, heraus und kann durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Sie ist identisch mit der aus Anadinitronaphtalin und Natriumbisulfit erhaltenen $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamindisulfosäure.

Die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiaminsulfosäure soll in der Farbstofffabrikation Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Naphtylendiaminsulfosäuren durch Reduction von Dinitronaphtalinen mittelst Sulfiten.
2. Als besondere Ausführungsform des im Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamintrisulfosäure durch Reduction von Peridinitronaphtalin mit Natriumbisulfitlösung.

3. Als besondere Ausführungsform des im Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamindisulfosäure durch Reduction von Anadinitronaphtalin mit Natriumbisulfitlösung.

Nr. 80315. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patent Nr. 71836 vom 25. Juni 1890. — Vom 10. März 1893 ab.

Im Hauptpatent Nr. 71836 wurde dargethan, dass man beim Verschmelzen der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure mit Aetzalkalien bei Temperaturen über 200° die $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure erhält. Es hat sich nun gezeigt, dass bei diesem Schmelzprocess aus der Amidodisulfosäure zunächst die Salze der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure entstehen, die dann erst unter Ammoniakentwickelung in die Salze der Dioxysäure übergehen. Man kann daher zur Darstellung dieser letzteren Säure auch von der Amidonaphtolsulfosäure ausgehen und diese mit Alkalien auf höhere Temperaturen erhitzen.

Es ist nicht nothwendig, zur Durchführung dieser Reaction concentrirte Alkalien zu verwenden, sondern man kann sich auch verdünnter Alkalien bedienen.

Beispiel: 1 Gew.-Thl. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure (die z. B. durch Verschmelzen von 1 Thl. α_1-naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosaurem Natrium (Patent Nr. 40571) mit 4 bis 5 Thln. Kali und 1 Thl. Wasser bei 190° und Lösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure gewonnen werden kann) wird mit 2 Gew.-Thln. Natron unter Zusatz von 0,2 Thln. Wasser so lange auf 220 bis 250° erhitzt, bis die Schmelze nicht mehr nach Ammoniak riecht. Die Aufarbeitung erfolgt in der im Hauptpatent angegebenen Art und Weise.

Bei Verwendung verdünnter Alkalien arbeitet man zweckmässig in geschlossenen Gefässen und erhitzt ebenfalls auf Temperaturen über 200°. Der vorhandene Druck ist von der Concentration der angewendeten Lauge abhängig. Man kann beispielsweise die Amidonaphtolsulfosäure mit einer 5 proc. Natronlauge im Druckkessel acht Stunden lang bei einem Druck von 22 Atmosphären erhitzen, um zur $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure zu gelangen. Die Concentration der Alkalilauge kann so gering sein, dass sich nur ein Salz der Amidonaphtolsulfosäure bildet, und man kann demgemäss zur Darstellung der Dioxysäure auch die Salze der Amidonaphtolmonosulfosäure mit Wasser allein unter Druck erhitzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure im Verfahren des Hauptpatents

Nr. 71836 hier die aus derselben beim Verschmelzen mit Aetzalkalien zunächst entstehende $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure oder deren Salze mit Alkalien auf Temperaturen über 200° in offenen oder geschlossenen Gefässen erhitzt.

Nr. 80417. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der β_1-Phenyl-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 15. Juli 1894 ab.

Durch Phenylirung der Amidonaphtolsulfosäuren gelangt man zu Phenylamidonaphtolsulfosäuren. Man kann auch durch Erhitzen phenylirter Naphtylaminsulfosäuren mit Aetzalkalien die gleichen Säuren erhalten. Da sich zunächst die phenylirte γ-Amidonaphtolsulfosäure als die technisch wichtigste der Isomeren erwiesen hat, soll die Herstellung dieser Säure im Folgenden beschrieben worden.

100 kg β-Naphtylamin-γ-disulfosäure werden gemäss Patent Nr. 70349 mit 100 kg Anilinchlorhydrat und 300 kg Anilin ca. sechs Stunden auf 170 bis 180° C. erhitzt. Die Schmelze wird dann in Wasser eingetragen, bis zur deutlichen alkalischen Reaction mit Soda versetzt und das nicht verbrauchte Anilin mit Wasserdampf übergetrieben. Der Destillationsrückstand besteht aus einer Lösung des Binatriumsalzes der Phenyl-β-naphtylamindisulfosäure, aus der nach Zusatz von Mineralsäure das Mononatriumsalz mit Kochsalz gefällt wird. Dasselbe bildet farblose Nadeln, die in reinem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

50 kg dieses Natronsalzes werden bei ca. 150° C. in 150 kg geschmolzenes Aetzkali eingetragen. Die anfangs röthlich gefärbte Schmelze nimmt bei Steigerung der Temperatur auf 190 bis 200° C. eine gelbgrüne Färbung an. Die Operation wird alsdann unterbrochen. Aus der in Wasser gelösten Schmelze fällt beim Uebersättigen mit Salzsäure die bekannte Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure durch Erhitzen von Phenyl-β-naphtylamin-γ-disulfosäure mit Aetzalkalien auf ca. 200° C.

Nr. 80464. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Trioxy-naphtalinsulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 23. September 1893 ab.

Bei energischer Sulfirung von Naphtalin entstehen immer mindestens zwei isomere Naphtalintetrasulfosäuren sowohl nach der von Senhofer

(Ber. 8, 1486) als nach der in der Patentschrift Nr. 40893 beschriebenen Methode. Geht man jedoch von der Naphtalin-$\beta_1 \beta_3$-disulfosäure aus und erhitzt diese mit rauchender Schwefelsäure auf etwa 260°, so entsteht eine einheitliche Tetrasulfosäure, die beim Verschmelzen mit Alkalien bei ungefähr 180° in eine einheitliche Naphtoltrisulfosäure, bei 200° in ein Gemenge von zwei isomeren Dioxynaphtalindisulfosäuren übergeht. Verschmilzt man diese Dioxynaphtalindisulfosäuren mit Aetzalkalien bei Temperaturen über 260°, so erhält man aus beiden ein und dieselbe Trioxynaphtalinmonosulfosäure, zu deren Darstellung man auch von der Naphtalintetra- oder der Naphtoltrisulfosäure ausgehen kann. In allen Fällen ist das Endproduct eine einheitliche Trioxynaphtalinmonosulfosäure.

Beispiel: 1 Thl. naphtalintetrasulfosaures Natrium wird mit 2 Thln. Kali auf 280° erhitzt. Die Schmelze wird nach beendeter Reaction in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Das trioxynaphtalinmonosulfosaure Kalium fällt dabei in derben Nadeln aus. Die neutralen Salze der Trioxynaphtalinmonosulfosäure lösen sich in Wasser mit rother Farbe und schwach blauer Fluorescenz. Die Lösung des sauren Salzes in Wasser giebt mit Chlorkalklösung eine weingelbe Färbung, die bei einem Ueberschuss des Chlorkalks verschwindet, mit Eisenchlorid eine braune Lösung.

An Stelle des Kalis kann man in obigem Beispiele auch Natron oder Gemische beider verwenden; die Operation des Verschmelzens selbst kann in offenen oder geschlossenen Gefässen vorgenommen werden. Die naphtalintetrasulfosauren Salze lassen sich mit gleichem Erfolge durch die Salze der α-Naphtoltrisulfosäure oder der Dioxynaphtalindisulfosäuren ersetzen.

Die im Vorstehenden verwendeten Ausgangsmaterialien, die Naphtalintetra-, Naphtoltri- bezw. Dioxynaphtalindisulfosäuren können nach folgenden Beispielen dargestellt werden:

a) 100 kg $\beta_1 \beta_3$-naphtalindisulfosaures Calcium (bei 200° getrocknet) werden mit 300 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt zuerst vier Stunden auf 90° erhitzt, wobei sich Trisulfosäure bildet, sodann wird der Sulfirkessel, um einem Verluste an Anhydrid vorzubeugen, verschlossen, die Temperatur auf 260° gesteigert und hier sechs Stunden gehalten. Nach dem Erkalten ist die Masse vollständig mit derben Krystallen durchsetzt. Sie wird in Wasser gelöst, mit Kalk neutralisirt, das Kalksalz mit Soda umgesetzt und die Lösung des Natronsalzes bis auf ungefähr 300 Liter eingedampft. Wenn jetzt der kochenden Lösung Kochsalz hinzugefügt wird, so scheidet sich das Natriumsalz der Tetrasulfosäure in der Hitze als schwerer sandiger Niederschlag ab und wird durch Filtration gewonnen.

b) 100 kg naphtalintetrasulfosaures Natrium werden mit 50 kg Natron und 280 kg Wasser acht Stunden auf 180° im Druckkessel erhitzt. Die entstehende hellgelbe Lösung wird mit 125 kg Salzsäure

von 21⁰ B. versetzt und soweit eingedampft, dass eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht. Das saure naphtoltrisulfosaure Natron krystallisirt dann allmählich in weissen Rosetten, die aus derben, flachen Nadeln bestehen, aus.

c) 100 kg naphtalintetrasulfosaures Natrium werden mit 160 kg Natronlauge (60 proc.) acht Stunden im Druckkessel auf 200⁰ erhitzt. Nach dem Lösen der Schmelze in 250 kg Salzsäure von 21⁰ B. und 150 Liter Wasser krystallisirt die eine Isomere, welche als „Rothsäure" bezeichnet werden soll, in langen haarfeinen Nadeln aus, die concentrisch gruppirt sind. Die neutralen Salze dieser Säuren fluoresciren in Lösung violett. Ihre Menge beträgt 30 Proc. In der Mutterlauge befindet sich die andere, als „Gelbsäure" bezeichnete Isomere. Durch Sättigung ihrer Lösung mit Chlorkalium entsteht das Kalisalz, welches schwerer löslich als das Natronsalz ist und in weissen Blättchen auskrystallisirt. Ihre Menge beträgt 70 Proc. Die neutralen Salze dieser Säure zeigen eine intensiv gelbe Lösung mit starker grüner Fluorescenz.

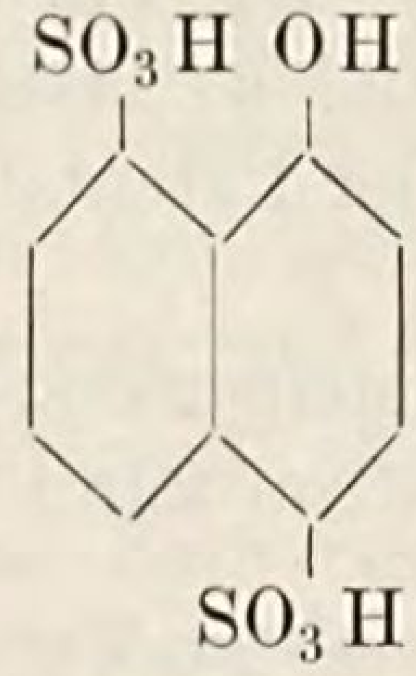
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen einer Trioxynaphtalinsulfosäure, darin bestehend, dass man die durch Weitersulfiren von Naphtalin-$\beta_1\beta_3$-disulfosäure erhältliche Naphtalintetrasulfosäure oder die durch Verschmelzen dieser Tetrasulfosäure mit Alkalien unter 200 bezw. 250⁰ erhältlichen Säuren, die α-Naphtoltrisulfosäure bezw. Dioxynaphtalindisulfosäuren oder die Salze der genannten Säuren, mit Alkalien bei Temperaturen über 260⁰ verschmilzt.

Nr. 80667. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 26. Juni 1892 ab.

Nach dem Verfahren des Patents Nr. 67829 wird die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S



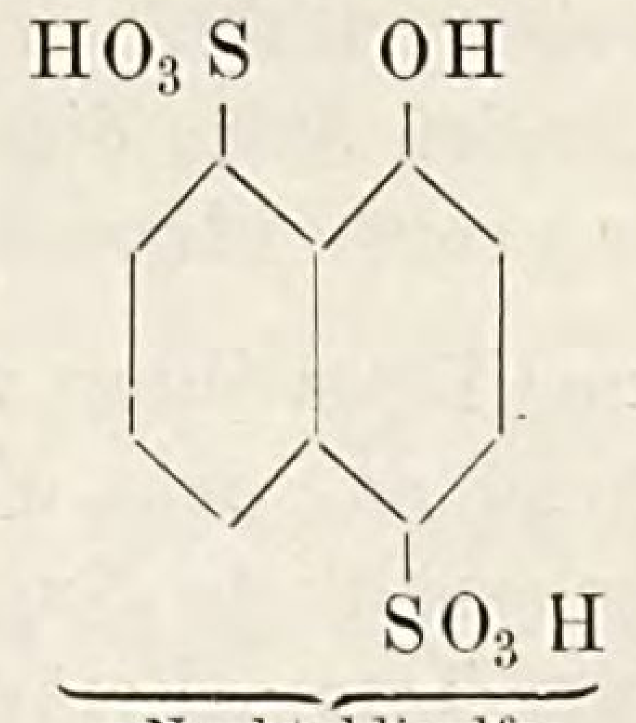
oder der entsprechenden S-Naphtosultonsulfosäure mit Alkalien erhalten.

Diese für die Farbentechnik wichtig gewordene Säure kann nun auch aus der in der Patentschrift Nr. 70296 beschriebenen Naphtalin-$\alpha_1\alpha_2$-disulfosäure erhalten werden. Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 70857 liefert diese Naphtalin-$\alpha_1\alpha_2$-disulfosäure beim Nitriren

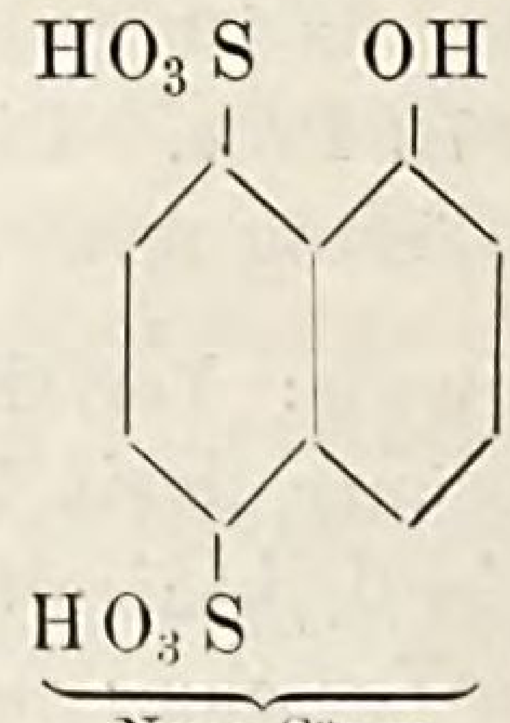
und darauffolgenden Reduciren eine Naphtylamindisulfosäure, die beim Behandeln mit salpetriger Säure und Zersetzen der gebildeten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser oder Säuren in eine Sultonsulfosäure übergeht.

Erhitzt man diese oder die aus ihr durch Behandeln mit Alkalien darstellbare Naphtoldisulfosäure mit Aetzalkalien, so wird schon bei einer verhältnissmässig sehr niedrig liegenden Temperatur, nämlich schon bei 170 bis 180°, eine Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt und man gelangt zu der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure. Aus dieser Entstehungsweise ergiebt sich die Constitution der Nitro- und Amidonaphtalin-$\alpha_1\alpha_2$-disulfosäure, sowie die der entsprechenden Naphtosultonsulfosäure und Naphtoldisulfosäure.

Die letztere ist isomer mit der α-Naphtoldisulfosäure S



α-Naphtoldisulfosäure S.



Neue Säure.

Wie die in der Patentschrift Nr. 67829 beschriebene Verschmelzung der α-Naphtoldisulfosäure S, so verläuft auch die der neuen α-Naphtoldisulfosäure zur $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure vollkommen quantitativ und ohne dass sich die isomere $\alpha_1\alpha_3$-Dioxynaphtalinsulfosäure dabei bildet. Dies ist um so auffallender, als sich die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtolsulfosäure leichter zu einem Dioxynaphtalin verschmelzen lässt, als die $\alpha_1\alpha_4$-Naphtolsulfosäure.

Beispiel: 20 kg des naphtosultonsulfosauren Natriums werden mit 100 kg 40 proc. Natronlauge auf 170 bis 200° unter Druck erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Lösen in verdünnter Essigsäure und Vertreiben der schwefligen Säure beim Versetzen mit Diazoverbindungen keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr erkennen lässt. Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man die Schmelze erkalten und verarbeitet sie in der in der Patentschrift Nr. 67829 angegebenen Art und Weise weiter.

Die Operation des Verschmelzens kann auch in offenen Gefässen vorgenommen werden, statt Natron kann man Kali verwenden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man α_1-Naphtol-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure, deren Sulton oder die Salze dieser Säuren mit Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen auf Temperaturen über 170° erhitzt.

Nr. 80668. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtolsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 21. Februar 1893 ab.

Behandelt man Perinaphtylaminsulfosäuren, wie z. B.

α_1-Naphtylamin-α_4-mono- oder $\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure S des Patents Nr. 40571,

α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure des Patents Nr. 70857,

α_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure des Patents Nr. 45776,

α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure

mit rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatzmitteln, so entstehen, wie in der Patentschrift Nr. 79566 gezeigt ist, neue Naphtalinderivate, die als Naphtsultamsulfosäuren bezeichnet werden. Dieselben sind dadurch ausgezeichnet, dass sie einen sehr beständigen Fünferring enthalten, der durch Austritt von Wasser aus den Perisubstituenten der Perinaphtylaminsulfosäuren entstanden ist.

Die Naphtsultamsulfosäuren sind durch ihre ausserordentliche Beständigkeit gegen Alkalien charakterisirt. Sie verändern sich weder beim Kochen mit Lösungen von Alkalihydroxyden oder Carbonaten noch beim Erhitzen mit Ammoniak.

Die Sultambindung ist daher eine viel festere als die Sultonbindung, denn die Naphtsultonsulfosäuren werden meist schon beim anhaltenden Kochen mit Wasser, momentan beim Erwärmen mit Alkalien in die entsprechenden Naphtolsulfosäuren übergeführt.

Es ist bis jetzt noch auf keinem Wege gelungen, durch Anlagerung der Bestandtheile des Wassers den Sultamring zu sprengen und zu den entsprechenden α-Naphtylaminpolysulfosäuren zu gelangen.

Bei dieser Beständigkeit der Naphtsultamsulfosäuren war es von vornherein zweifelhaft, in welcher Weise schmelzende Aetzalkalien auf dieselben einwirken würden. Es konnte hierbei eine Sulfogruppe in normaler Weise durch Hydroxyl substituirt werden unter Bildung von Oxynaphtsultamsulfosäuren, es konnten auch, da α-Naphtylaminsulfosäuren häufig beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak abspalten, unter Sprengung des Sultamrings und Ersatz desselben durch zwei Hydroxylgruppen Dioxynaphtalinsulfosäuren gebildet werden. Der Versuch hat nun gezeigt, dass diese beiden Möglichkeiten nicht eintreten, sondern dass bei den bislang in dieser Richtung untersuchten Naphtsultamsulfosäuren durch die schmelzenden Alkalien der Sultamfünferring gesprengt wird, dass hierbei aber direct Amidonaphtolsulfosäuren entstehen. Weiter wurde gefunden, dass bei dieser Schmelzoperation speciell der in dem Fünferring enthaltene Sulforest ausgeschieden wird unter Bildung von Periamidonaphtolsulfosäuren. Das Auftreten

von Naphtylamindisulfosäuren als intermediäre Producte konnte hierbei nicht constatirt werden. Bei Unterbrechung der Schmelzoperation fand sich neben unveränderter Sultamsulfosäure immer nur Amidonaphtolsulfosäure, dagegen keine Naphtylaminsulfosäure vor.

Beispiel I.

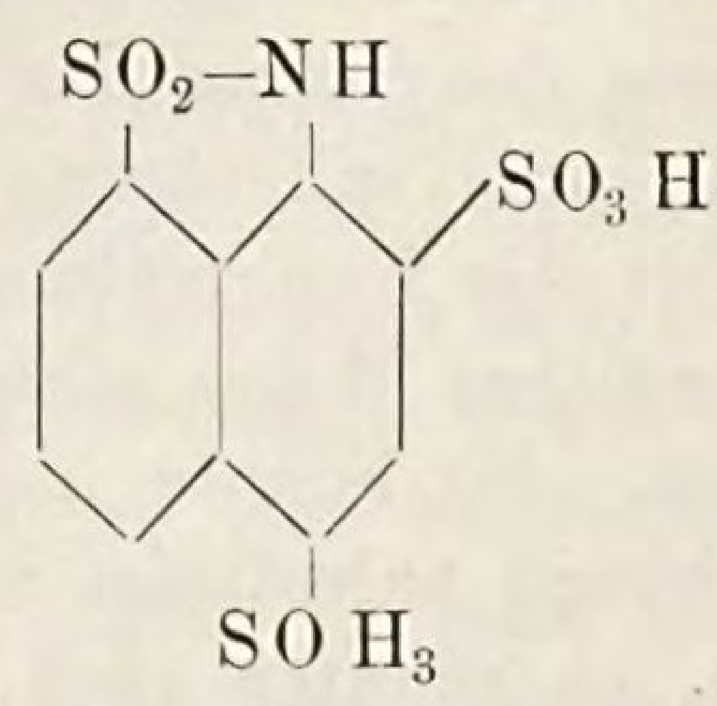
Darstellung der Naphtsultamdisulfosäuren.

300 Gew.-Thle. des sauren Natriumsalzes der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure werden in 600 Gew.-Thle. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt allmählich eingerührt, wobei Lösung stattfindet. Beim Erwärmen dieser Lösung bis gegen 80 oder 90^0 erstarrt dieselbe zu einer festen, weissen Masse. Man erhitzt noch so lange weiter, bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Wasser keine Diazoverbindung mehr liefert und beim Versetzen mit Diazobenzolsulfosäure keinen Farbstoff mehr giebt. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, trägt man das Product in Eiswasser ein, versetzt mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, filtrirt vom ausgeschiedenen Gyps ab und dampft das Filtrat ein.

Will man das Natriumsalz gewinnen, so fällt man aus der Lösung des Calciumsalzes durch Sodalösung das Calcium aus, filtrirt ab und verdampft das Filtrat zur Trockne.

Beim Versetzen der heissen concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Alkohol und nachherigem Abkühlen scheidet sich das Salz fast vollkommen in glänzenden krystallwasserhaltigen gelben Blättern ab, die sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen.

Der Naphtsultamdisulfosäure kommt, wie in der Patentschrift Nr. 79566 gezeigt ist, die folgende Constitution zu:



sie ist deshalb als $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsultam-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure zu bezeichnen. Diese Säure wird auch beim Behandeln der α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin erhalten.

Isomere Verbindungen entstehen aus den anderen Perinaphtylaminsulfosäuren, und zwar aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure, der $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsultam-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure und aus der α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\alpha_4$-disulfosäure eine Säure, die als $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsultamdisulfosäure D bezeichnet werden soll.

Diese naphtsultamdisulfosauren Salze absorbiren sämmtlich in

saurer Lösung keine salpetrige Säure, dagegen kuppelt sich nur die Naphtsultamdisulfosäure S nicht mit Diazobenzolsulfosäure; die übrigen geben in alkalischer Lösung mit dieser Diazoverbindung Färbungen.

Die basischen Trinatriumsalze dieser Naphtsultamdisulfosäuren sind sämmtlich gelb gefärbt und ausserordentlich leicht in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich; die Fluorescenz tritt am intensivsten bei der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure S hervor.

Beim Versetzen der concentrirten wässerigen Lösungen dieser basischen Salze mit Salzsäure scheiden sich — eventuell nach Zusatz von Kochsalz — die Dinatriumsalze in farblosen Nadeln ab.

Beispiel II.

Darstellung der Amidonaphtoldisulfosäuren.

1 Gew.-Thl. $\alpha_1 \alpha_4$-naphtsultam-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosaures Natrium wird mit $2^1/_2$ Thln. Kali oder Natron und 0,2 Thln. Wasser in offenem Kessel auf 170° erhitzt. Man kann auch, namentlich bei Anwendung von mehr Wasser, in geschlossenen Gefässen unter Druck arbeiten. Sobald eine herausgenommene Probe beim Combiniren mit Diazoverbindungen keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr erkennen lässt, löst man die Schmelze in Wasser und säuert mit Salzsäure an. Die neue α_1-Amido-α_4-naphtol-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure scheidet sich hierbei in Form ihres Natriumsalzes in zu Kugeln gruppirten farblosen Nädelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich dieses saure Natriumsalz leicht rein in haarförmigen Nädelchen erhalten. Dasselbe ist in Wasser verhältnissmässig sehr leicht löslich und geht beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge unter Druck in das $\alpha_1 \alpha_4$-dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosaure Natrium über, das zuerst aus der α_1-Naphtol-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure durch Sulfiren und Verschmelzen der entstandenen α_1-Naphtol-$\alpha_2 \alpha_4 \beta_1$-trisulfosäure (S) mit Alkalien erhalten worden ist.

Hieraus folgt, dass in der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure beim Schmelzen mit Alkalien die zur Amidogruppe in Peristellung befindliche Sulfogruppe substituirt wird.

Die wässerige Lösung des sauren α_1-amido-α_4-naphtol-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosauren Natriums wird durch Eisenchlorid schön dunkelgrün gefärbt. Chlorkalk erzeugt eine braungrüne Färbung, die beim Ueberschuss von Chlorkalk rothbraun und heller wird.

Beim Verschmelzen der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure mit Alkalien erhält man die in der Patentschrift Nr. 69722 beschriebene $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultamdisulfosäure D aber eine neue Säure, die als $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure D bezeichnet werden soll. Das saure Natriumsalz dieser Säure krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich, als das oben beschriebene isomere Salz. In der wässerigen Lösung des sauren amidonaphtoldisulfosauren Natriums D erzeugt Eisenchlorid eine Grünfärbung, die

beim Stehen missfarbig wird, Chlorkalk eine rothbraune Färbung, die durch überschüssigen Chlorkalk nahezu wieder verschwindet.

Beim Erhitzen mit 20 proc. Schwefelsäure auf 200° entsteht unter Abspaltung sämmtlicher Sulfogruppen und Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin.

Hieraus folgt, dass auch die Amidonaphtoldisulfosäure D als eine Sulfosäure des Periamidonaphtols anzusehen ist.

Patentansprüche:

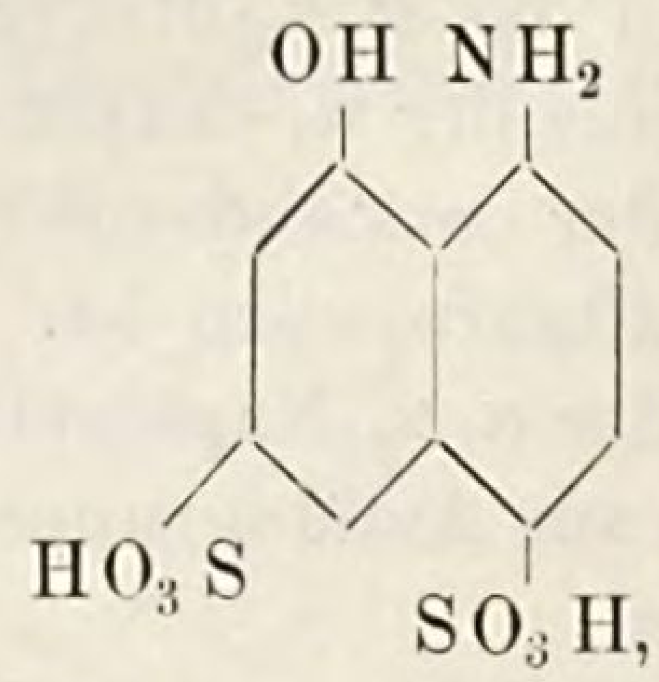
1. Verfahren zur Darstellung der Salze von Periamidonaphtolsulfosäuren durch Erhitzen der Naphtsultamsulfosäuren oder der Salze dieser Säuren mit Alkalien auf Temperaturen von 160 bis 220°.
2. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure S, $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultam-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure und $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtsultamdisulfosäure D oder deren Salzen.

Nr. 80741. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von α_1-Amido-α_4-naphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 20. August 1893 ab.

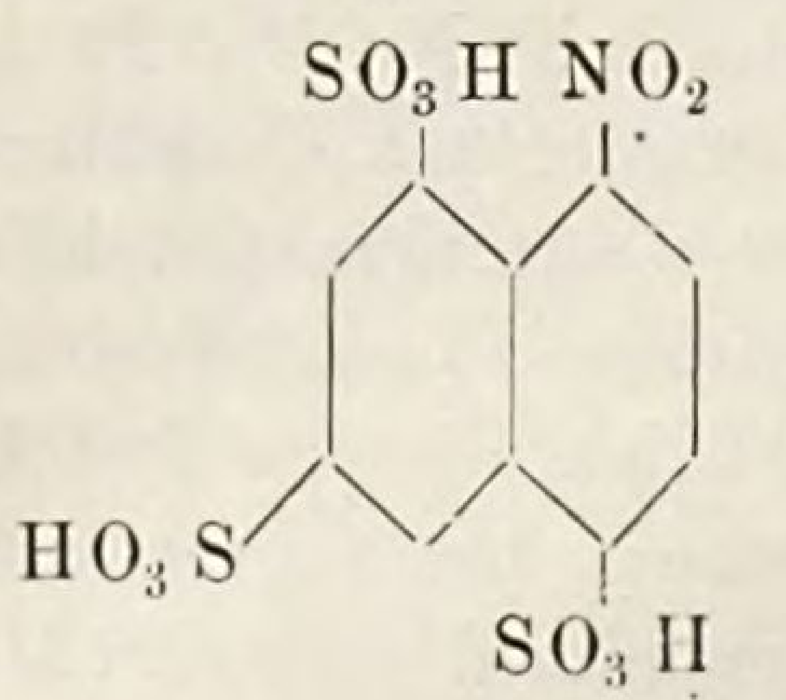
Nitrirt man die Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \alpha_3$-trisulfosäure, reducirt die Nitroverbindung und verschmilzt die entstandene α-Naphtylamintrisulfosäure mit Aetzalkalien, so resultirt eine α_1-Amido-α_4-naphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure:



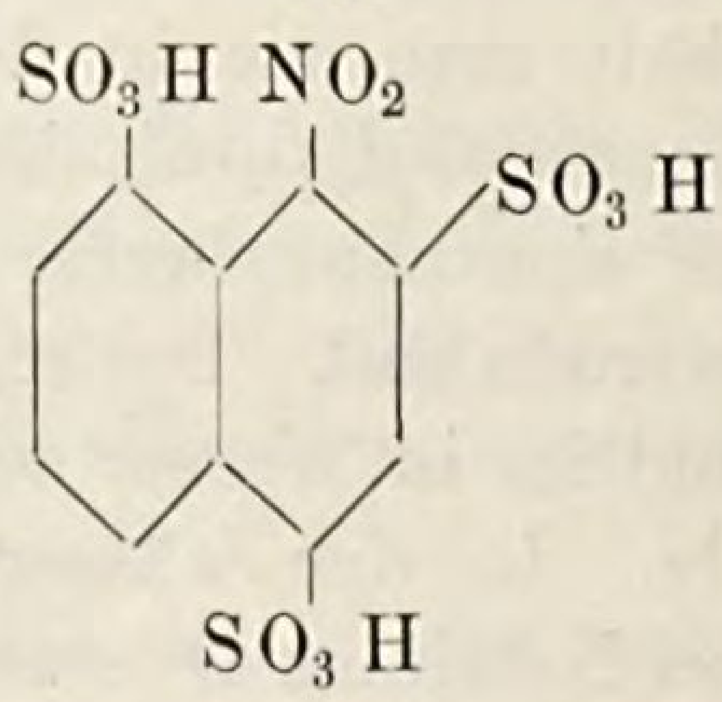
wie aus dem Folgenden hervorgeht.

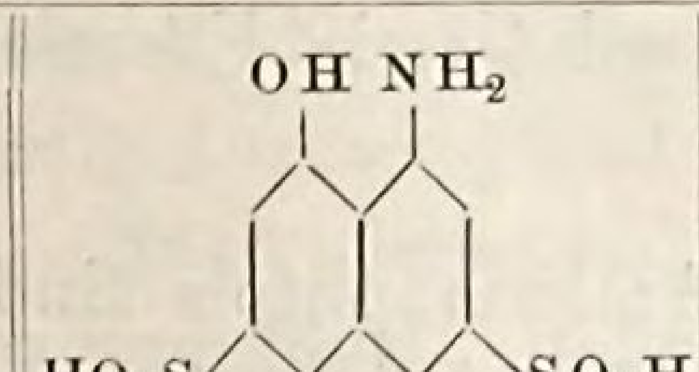
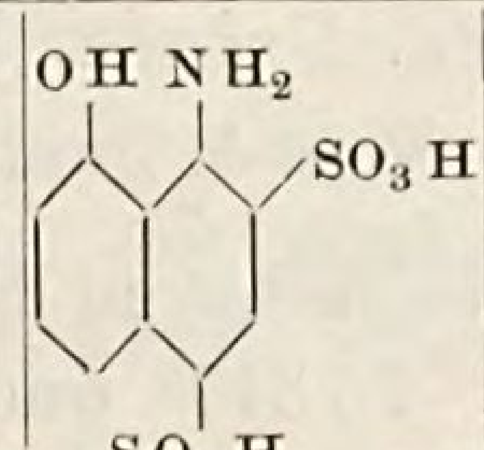
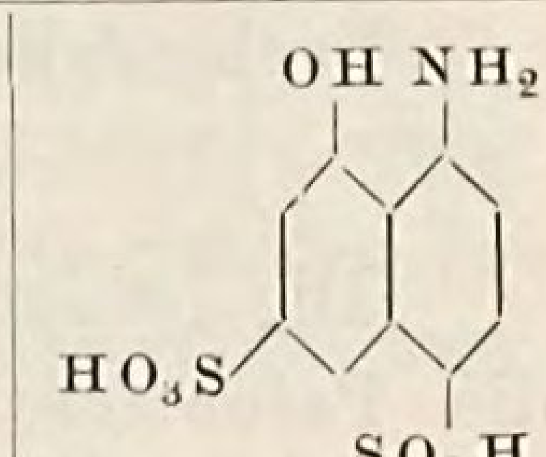
Beim Nitriren von Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \alpha_3$-trisulfosäure war die Entstehung zweier α-Nitroverbindungen möglich, wie folgende Formeln veranschaulichen:

I.



II.



	Amidonaphtoldisulfosäure des Patents Nr. 69722	Amidonaphtoldisulfosäure des Patents Nr. 62289	Amidonaphtoldisulfosäure S des Patents Nr. 80668	Amidonaphtoldisulfosäure L des Patents Nr. 73048	Amidonaphtoldisulfosäure vorliegenden Patents
Saures Natriumsalz	in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche weisse, asbestartig verfilzte Nädelchen	die Säure krystallisirt in glänzenden weissen Blättchen	leicht lösliche aussalzbare haarfeine Nädelchen	Säure ist in kaltem Wasser ziemlich, in warmem leicht löslich	auch in kaltem Wasser sehr leicht lösliche lange, zarte Nadeln
Fluorescenz der Lösungen der sauren Salze	blauroth, auf Zusatz von Alkalien rothviolett	—	grün	—	blauviolett, auf Zusatz von Alkali grünlichblau
Eisenchlorid erzeugt	in der Lösung der Salze braunrothe Färbung	eine blaue Färbung	schwarzgrüne Färbung	—	eine gelbgrüne, bei Ueberschuss eine schmutziggrünbraune Färbung
Chlorkalk erzeugt	eine braunrothe Färbung, bei Ueberschuss von Chlorkalk verschwindend	—	eine braungrüne, mehr Chlorkalk eine rothbraune Färbung	—	eine braunrothe Färbung, die bei Ueberschuss von Chlorkalk bis auf eine schwache Gelbfärbung verschwindet
Salpetrige Säure giebt eine	in langen gelben Nadeln krystallisirende Diazoverbindung, die durch Alkalien violett gefärbt wird	Diazoverbindung	—	sehr leicht lösliche Diazoverbindung, die sich mit Alkalien rothviolett färbt	gelbe, äusserst lösliche Diazoverbindung, die sich durch viel Kochsalz in feinen gelben Nädelchen abscheidet und durch Sodalösung schmutzigblauviolett wird
Constitution		?		?	

Eine der Formel II. entsprechende Nitrosäure musste beim Reduciren, Diazotiren der Amidosäure und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser die durch Sulfiren von α_1-Naphtol-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure entstehende α_1-Naphtol-$\beta_1\alpha_2\alpha_4$-trisulfosäure (α-Naphtoltrisulfosäure S) ergeben. Die aus der Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\alpha_3$-trisulfosäure dargestellte Naphtoltrisulfosäure ist jedoch nicht identisch mit der α-Naphtoltrisulfosäure S. sonach muss der ihr zu Grunde liegenden Nitronaphtalintrisulfosäure die Formel I. zukommen und die aus ihr durch Reduction entstehende Säure muss eine α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure sein. Dass beim Verschmelzen dieser Amidosäure in der That die in Peristellung zur Amidogruppe und nicht die in Parastellung befindliche und auch nicht die β-Sulfogruppe durch Hydroxyl substituirt wird, folgt daraus, dass sich die neue Amidonaphtoldisulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak in eine Sulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins überführen lässt.

Beispiel zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure:

200 kg α_1-naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosaures Natrium werden mit 300 kg Natron und 120 kg Wasser so lange im Autoclaven auf 170 bis 175° C. erhitzt, bis eine Probe blaue Fluorescenz zeigt und die Farbstoffbildung in alkalischer oder essigsaurer Lösung nicht mehr zunimmt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze abgedrückt und mit Salzsäure angesäuert. Die Amidonaphtoldisulfosäure scheidet sich allmählich als saures Natriumsalz in langen, zarten Nadeln ab, die, abfiltrirt, direct zur Farbstofffabrikation zu verwenden sind.

Die Operation des Verschmelzens kann auch in offenen Gefässen erfolgen. Die Temperatur kann zwischen 150 und 220° schwanken. Bei höherer Temperatur wird bereits die Amidogruppe abgespalten.

Die Eigenschaften der neuen Säure sind im Vergleich zu denjenigen der isomeren $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäuren in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen der α_1-Amido-α_4-naphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder deren Salze mit Aetzalkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei 150 bis 220° verschmilzt.

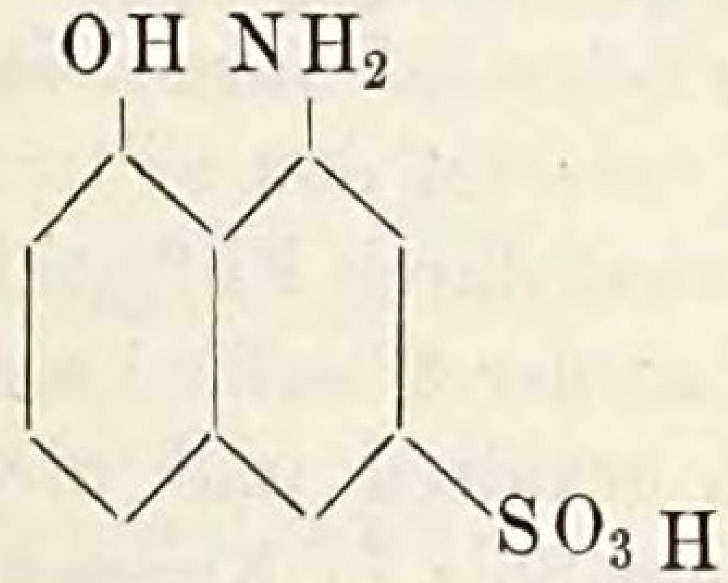
Nr. 80853. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

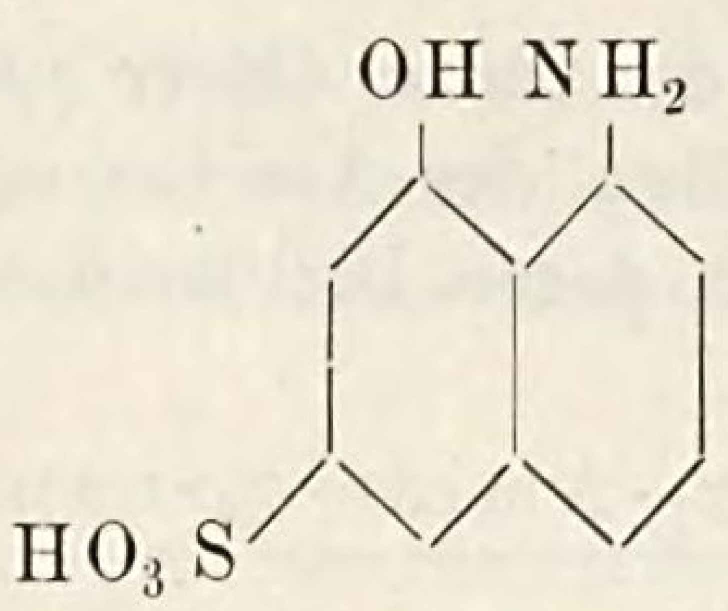
Vom 9. Juni 1893 ab.

Die beiden α-Monosulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols sind durch die Patentschriften Nr. 75317 und Nr. 75055 bekannt geworden. β-Monosulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols, deren vier theoretisch

möglich sind, finden sich zwar in verschiedenen Patentschriften beschrieben, doch ist ihre Constitution nicht in allen Fällen mit Sicherheit ermittelt worden. Nur von der in der französischen Patentschrift Nr. 210033 erwähnten Amidonaphtolsulfosäure darf die folgende Constitution



angenommen werden. Durch Erhitzen der Diamidonaphtalin-β-monosulfosäure des Patents Nr. 67017 mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck wird nach den Angaben der Patentschrift Nr. 70780 ebenfalls eine β-Sulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols erhalten. Doch geht aus dieser Patentschrift nicht hervor, welche der beiden Amidogruppen der Diamidosäure durch die Hydroxylgruppe substituirt wird. Auch durch Sulfoniren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols ist eine Amidonaphtolmonosulfosäure dargestellt worden (Patent Nr. 62289). Ihr wird in der Patentschrift Nr. 68564 die Constitution



beigelegt.

Da indessen aus der Acetyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure durch Sulfoniren, Abspalten der Acetylgruppe aus den gebildeten Acetylamidodisulfosäuren, Abtrennen der leichter lösliche Salze bildenden neuen α-Naphtylamindisulfosäure und Verschmelzen derselben mit Alkalien eine Amidonaphtolmonosulfosäure erhalten wird, der unzweifelhaft die obige Constitution ($NH_2 : SO_3H : OH = \alpha_1 : \beta_3 : \alpha_4$) zukommt, und da diese Säure sicher verschieden ist von der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure des Patents Nr. 62289, so muss diese letztere eine andere Constitution besitzen.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man in folgender Weise:

a) Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure.

10 kg α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure werden mit 60 kg Eisessig, 12 kg Essigsäureanhydrid und 6 kg Natriumacetat acht Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen auf 40° werden 6,6 Liter technische Salzsäure zugefügt. Beim Erkalten krystallisirt die Acetylverbindung in weissen Nadeln aus.

10 kg derselben werden in 50 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Man lässt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur ein bis zwei Tage stehen, giesst es alsdann auf Eis, verdünnt die erhaltene Lösung auf 300 Liter und kocht sie drei bis vier Stunden lang, wobei die Acetylgruppe abgespalten wird. Man fügt nun zur Entfernung der Schwefelsäure Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction hinzu, filtrirt ab, versetzt das Filtrat mit Soda, entfernt das ausgeschiedene Calciumcarbonat durch Filtration und dampft das Filtrat ein, bis sich in der Wärme an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut absondert. Man lässt nun erkalten und die Lösung einen Tag lang stehen. Es hat sich dann ein Salz in Krusten abgeschieden, von dem die Flüssigkeit durch Absaugen getrennt wird. Das Salz ist sehr reines Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure S, dessen Abscheidung sehr vollständig ist. Das Filtrat wird angesäuert und einen Tag lang ruhig stehen gelassen. Es krystallisirt ein Salz aus in weissen, zu Kügelchen gruppirten Nädelchen. Die Abscheidung desselben erfolgt sehr langsam, ist aber ziemlich vollkommen, da sich aus den Mutterlaugen nur noch eine geringe Menge desselben aussalzen lässt. Dieses Salz erwies sich als saures Natriumsalz einer neuen α-Naphtylamindisulfosäure.

Verdünnte Lösungen der Salze dieser neuen Säure zeigen grüne Fluorescenz. Beim Abspalten der Amidogruppe erhält man aus ihr Naphtalin-$\alpha_1\beta_2$-disulfosäure, deren Dichlorid bei 138° schmilzt.

b) Darstellung der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure.

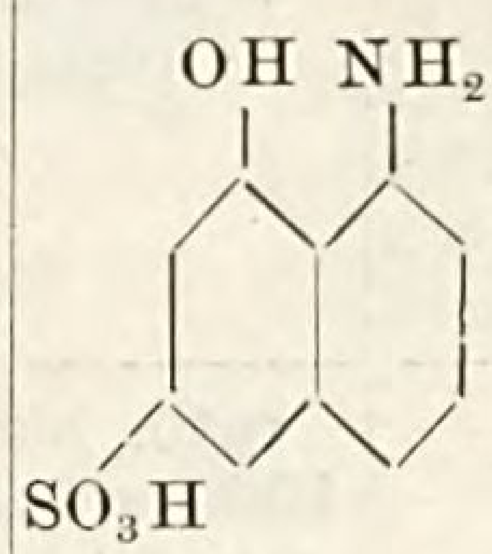
10 kg der α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure (saures Natriumsalz) werden mit 20 kg 50 proc. Kalilauge im Rührautoclaven auf Temperaturen zwischen 160 bis 250° erhitzt. Die Dauer der Operation hängt ab von der gewählten Temperatur. Zweckmässig erhitzt man erst sechs Stunden lang auf 180 bis 190° und sodann noch zwei Stunden auf 200°. Nach dem Erkalten giebt man zur Schmelze 200 Liter technische Salzsäure. Die neue Amidonaphtolmonosulfosäure krystallisirt dabei in weissen mikroskopischen Nädelchen aus.

Das Kali kann in dem vorstehenden Beispiele auch durch Natron ersetzt werden. Auch lässt sich die Operation des Verschmelzens in offenen Gefässen vornehmen. Die neue Amidonaphtolmonosulfosäure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen und unterscheidet sich von allen bekannten isomeren Säuren.

Von den eingangs erwähnten beiden Säuren, den Amidonaphtolmonosulfosäuren der Patente Nr. 62289 und Nr. 70780, unterscheidet sich die vorliegende α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure namentlich durch die blauere Nüance der Farbstoffe mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins oder Tolidins.

Weitere Unterschiede der Säure vorliegender Patentschrift und der

Säure des Patents Nr. 62289 ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

	Säure des Patents Nr. 62289	Säure vorliegenden Patents
Natriumsalz	in Wasser leicht löslich, lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und kommt dann, sowie aus Kochsalzlösung in glänzenden Blättchen. Das Salz ist viel schwerer löslich als das der nebenstehenden Säure	 in Wasser sehr leicht löslich. Lässt sich aus heissem Wasser kaum umkrystallisiren, durch Kochsalz wird es in weissen langen Nadeln ausgesalzen
Baryumsalz	krystallisirt in kleinen Warzen, die aus Nädelchen bestehen	krystallisirt in gut ausgebildeten Nädelchen
Kaliumsalz	viel leichter löslich als das Natronsalz, wird aus wässeriger Lösung durch Chlorkalium in schönen silberglänzenden Blättern ausgeschieden	äusserst leicht löslich, konnte aus wässerigen Lösungen durch Chlorkalium nicht ausgesalzen werden.

In der nachstehenden Tabelle sind noch einige Eigenschaften und Reactionen der neuen Säure im Vergleich mit denen der anderen vom α-Naphtylamin derivirenden α-Amidonaphtolsulfosäuren zusammengestellt.

	Amidonaphtolsulfosäure B (Pat. Nr. 57007 und 58352)	α_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-sulfosäure (franz. Pat. Nr. 210033)	α_1-Amido-α_3-naphtol-β_1-sulfosäure (engl. Pat. Nr. 6195^{90})	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure des Patents Nr. 62289	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure
Derivat von	β-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin
Freie Säure ist in Wasser	schwer löslich	sehr schwer löslich	in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich	schwer löslich, krystallisirt in weissen Nadeln	schwer löslich
Natriumsalz ist in Wasser	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	sehr leicht löslich
Fluorescenz der alkalischen Lösung	—	schwach blau	schwach grünlich	blau	bläulich grün

	Amidonaphtolsulfosäure B (Pat. Nr. 57007 und 58352)	α_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-sulfosäure (franz. Pat. Nr. 210033)	α_1-Amido-α_3-naphtol-β_1-sulfosäure (engl. Pat. Nr. 6195[90])	$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure des Patents Nr. 62289	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-sulfosäure
Verhalten der Säure zu Eisenchloridlösung	—	schwarz violett	Grünfärbung, die in Braun umschlägt	blaugrün	smaragdgrüne Färbung
Verhalten zu Chlorkalklösung	—	roth, bei Ueberschuss von Chlorkalk Entfärbung	Bräunung, die bei einem Ueberschuss von Chlorkalk verschwindet	bräunliche Färbung	schmutzigbraune Färbung, die bei einem Ueberschuss von Chlorkalk verschwindet
Salpetrige Säure erzeugt eine	gelbe, sehr schwer lösliche Diazoverbindung	—	—	hellgelbe Diazoverbindung	gelbrothe, leicht lösliche Diazoverbindung

	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_3-sulfosäure	α_1-Amido-β_3-naphtol-α_2-sulfosäure (Pat. Nr. 68232)	Amidonaphtol-β-sulfosäure (Pat. Nr. 70780)	α_1-Amido-α_3-naphtolsulfosäure (Pat. Nr. 68564)	α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (vorliegenden Patents)
Derivat von	α-Naphtol, α-Naphtylamin	β-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin	α-Naphtol, α-Naphtylamin
Freie Säure ist in Wasser	fast unlöslich	schwer löslich	sehr schwer löslich	schwer löslich	in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas löslich; krystallisirt in weissen Nädelchen
Natriumsalz ist in Wasser	leicht löslich	leicht löslich	sehr leicht löslich, nicht oder sehr schwer aussalzbar	leicht löslich, krystallisirt in grossen Blättern	sehr leicht löslich, in weissen Nadeln aussalzbar
Fluorescenz der alkalischen Lösung	rein blau	blau violett	blau violett	schwach grün	blau violett
Verhalten der Säure zu Eisenchloridlösung	Grünfärbung, später missfarbener Niederschlag	bräunlich, bleibt klar	braun, bleibt klar	blau, beim Erwärmen schmutzig roth	grün, später missfarbener Niederschlag

	α_1-Amido-α_4-naphtol-α_3-sulfosäure	α_1-Amido-β_3-naphtol-α_2-sulfosäure (Pat. Nr. 68232)	Amidonaphtol-β-sulfosäure (Pat. Nr. 70780)	α_1-Amido-α_3-naphtolsulfosäure (Pat. Nr. 68564)	α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure (vorliegenden Patents)
Verhalten zu Chlorkalklösung	rothbraune Färbung, die wieder verschwindet u. erst auf Zusatz eines Ueberschusses bleibt	—	rothbraune Färbung	intensiv braun, wird gelber bei Chlorkalküberschuss	rothbraune Färbung
Salpetrige Säure erzeugt eine	in gelben irisirenden Blättchen kryst. Diazoverbindung	goldgelbe, sehr schwer lösliche Diazoverbindung	gelbe, unlösliche Diazoverbindung	intensiv grüngelb gefärbte Lösung	gelbe, sehr schwer lösliche Diazoverbindung.

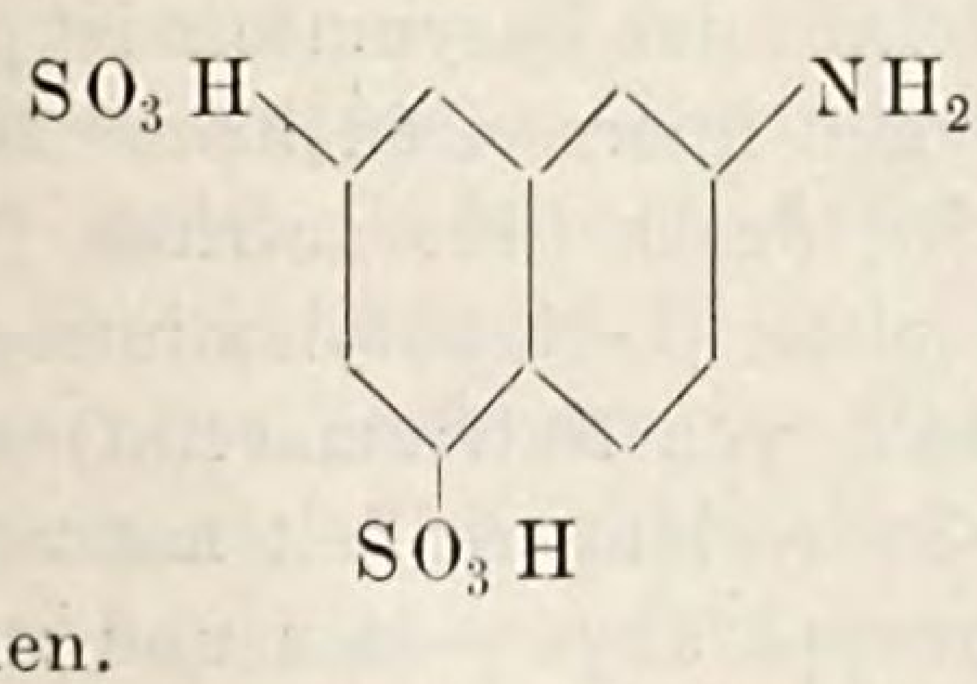
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man die durch Sulfoniren von Acetyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure und Abspalten der Acetylgruppe darstellbare α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure mit Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei Temperaturen von 160 bis 250° verschmilzt.

Nr. 80878. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer β-Amidonaphtoldisulfosäure.

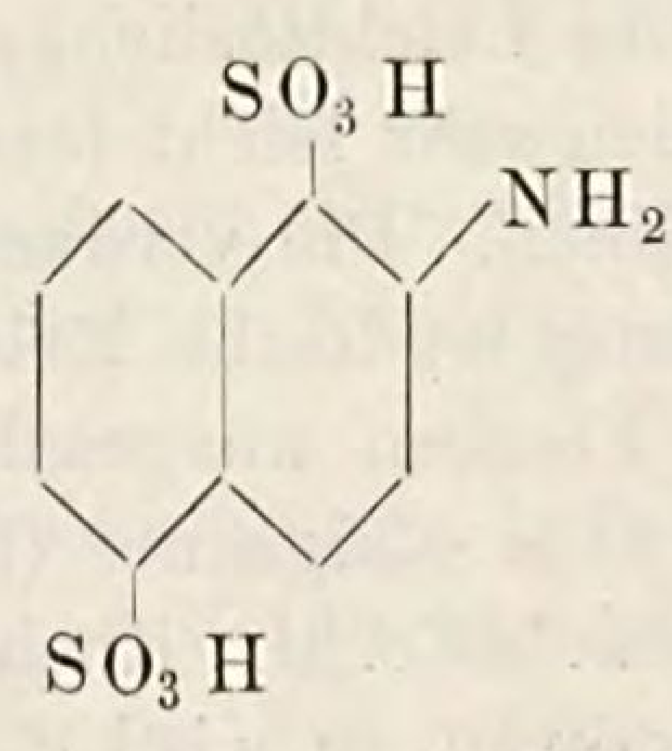
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 27. September 1893 ab.

Durch die Untersuchungen von Armstrong und Wynne (Proc. chem. soc. 1890, p. 129) ist bekannt geworden, dass beim Behandeln von β_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte zwei isomere β-Naphtylamindisulfosäuren entstehen, denen die Constitutionsformeln:



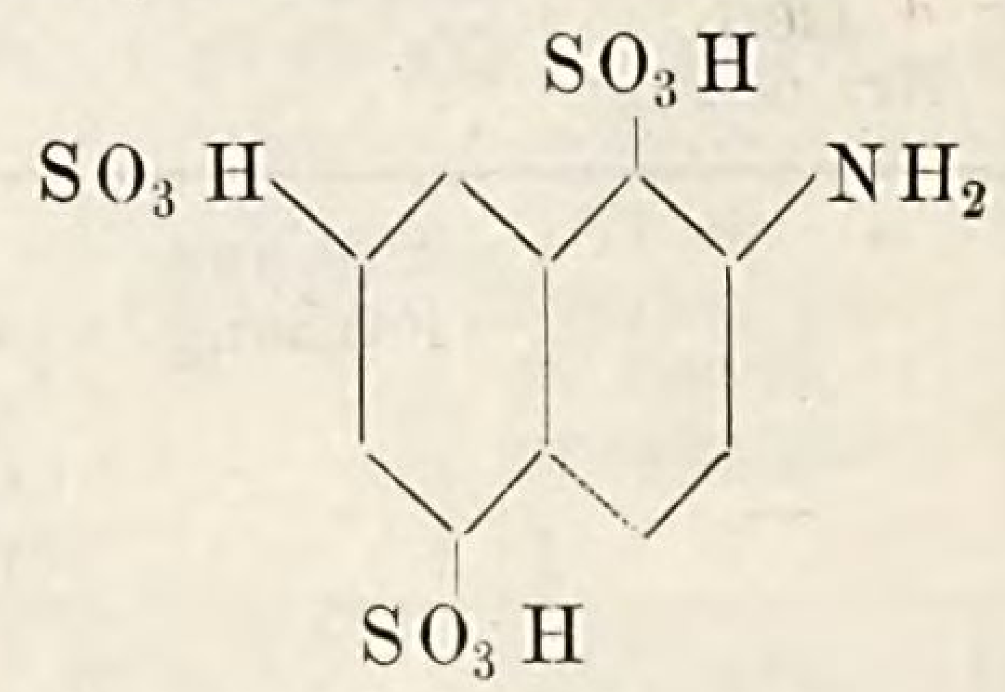
und



zukommen.

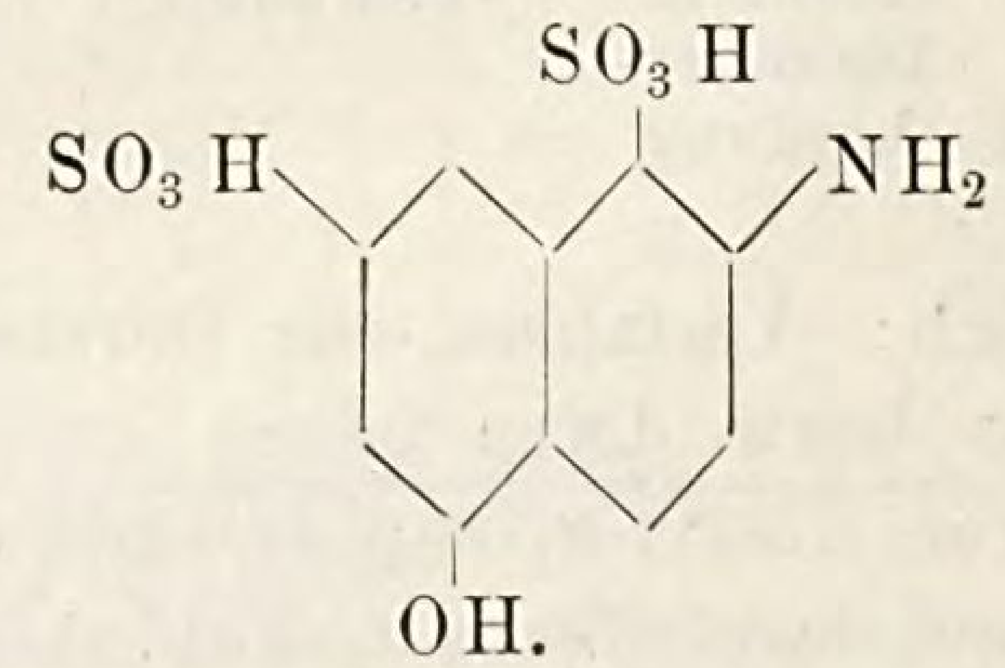
Durch energischere Behandlung mit sulfirenden Agentien lässt sich ein weiteres, bisher unbekanntes Sulfirungsproduct erhalten, das eine β-Naphtylamintrisulfosäure darstellt. Man kann dabei sowohl von der

β-Naphtylaminmonosulfosäure ausgehen, als auch von einer der beiden Disulfosäuren; in allen Fällen entsteht ein einheitliches Product. Daraus folgt, dass die neue Naphtylamintrisulfosäure die Constitution:



besitzt.

Aus dieser Naphtylamintrisulfosäure kann man weiter beim Verschmelzen mit Alkalien eine neue werthvolle Amidonaphtoldisulfosäure erhalten, der voraussichtlich folgende Constitution zukommt:



Die als Ausgangsmaterial dienende neue β-Naphtylamintrisulfosäure lässt sich wie folgt gewinnen:

50 kg saures Natriumsalz der β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$- oder -$\alpha_1\alpha_3$-disulfosäure (oder ein Gemenge beider) werden in 150 bis 200 kg rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen unter äusserlicher Kühlung. Sodann erwärmt man im Wasserbad so lange, bis eine diazotirte Probe mit R-Salz einen leicht löslichen orangerothen Farbstoff giebt. Die Sulfirungsmasse wird dann in üblicher Weise verarbeitet, d. h. sie wird in Eiswasser eingetragen, mit Kalk neutralisirt, die erhaltene Calciumsalzlösung vom Gyps abfiltrirt, mit Soda versetzt und die resultirende Natriumsalzlösung nach dem Filtriren zur Trockne verdampft.

Die Salze der neuen β-Naphtylamintrisulfosäure zeichnen sich durch ihre Leichtlöslichkeit aus. Das saure Kaliumsalz und Natriumsalz bilden sehr leicht lösliche Nädelchen, das Baryumsalz ist gleichfalls leicht löslich. Die verdünnten Lösungen fluoresciren blau. Die Diazoverbindung ist leicht löslich und wird durch Chlornatrium in gallertartigen Flocken ausgesalzen. Die neue β-Naphtylamintrisulfosäure kuppelt sich essigsauer (bei Gegenwart von Natriumacetat) nicht mit Diazobenzolchlorid. Kocht man die Säure längere Zeit mit verdünnten Mineralsäuren, so wird die α_1-Sulfogruppe abgespalten und man erhält die β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure.

Zur Darstellung der β-Naphtylamintrisulfosäure kann man auch von der β-Naphtylamin-α_3-sulfosäure ausgehen. Man sulfirt dann

zweckmässig erst in der Kälte, bis sich die Disulfosäuren gebildet haben, und erwärmt dann, wobei eventuell noch rauchende Schwefelsäure nachgesetzt wird.

Die Ueberführung dieser β-Naphtylamintrisulfosäure in eine Amidonaphtoldisulfosäure erfolgt durch Erhitzen mit Aetznatron oder Aetzkali auf Temperaturen zwischen 160 und 250°.

Beispiel: 50 kg Natriumsalz der β-Naphtylamintrisulfosäure werden mit 100 kg Natron und 50 kg Wasser im Druckkessel auf 160 bis 220° erhitzt, bis eine Probe beim Kuppeln mit Diazoverbindungen keine Farbstoffzunahme mehr zeigt. Dann wird die Schmelze mit Salzsäure angesäuert. Die Amidonaphtoldisulfosäure krystallisirt in Form ihres sauren Natriumsalzes in feinen verfilzten Nädelchen aus und wird durch Filtriren und Pressen von der Mutterlauge getrennt.

Das Aetznatron kann im vorstehenden Beispiele durch Aetzkali ersetzt werden. Man kann auch in offenen Gefässen arbeiten, verwendet dann aber zweckmässig concentrirtere Alkalilaugen oder festes Aetzalkali.

Die Concentrations- und Mengenverhältnisse können innerhalb weiterer Grenzen variiren.

Die neue Amidonaphtoldisulfosäure bildet leicht lösliche Salze, die sich aus ihren Lösungen durch Chloralkalien aussalzen lassen.

Weitere Eigenschaften und Reactionen sind im Vergleich mit denen der isomeren β-Amidonaphtoldisulfosäuren in umstehender Tabelle zusammengestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtoldisulfosäure bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure oder ihre Salze mit Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei 160 bis 250° verschmilzt.

Nr. 80888. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure und der α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure.

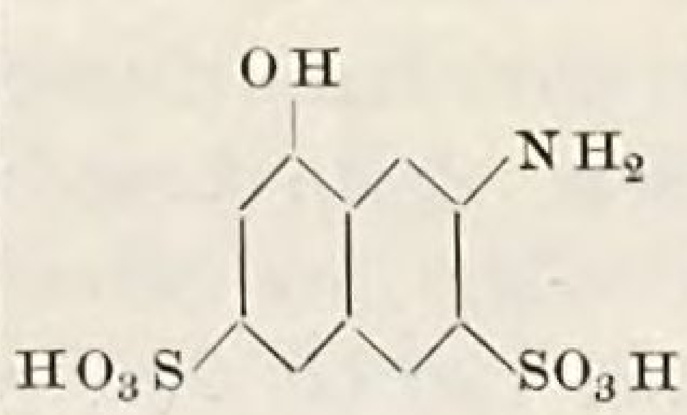
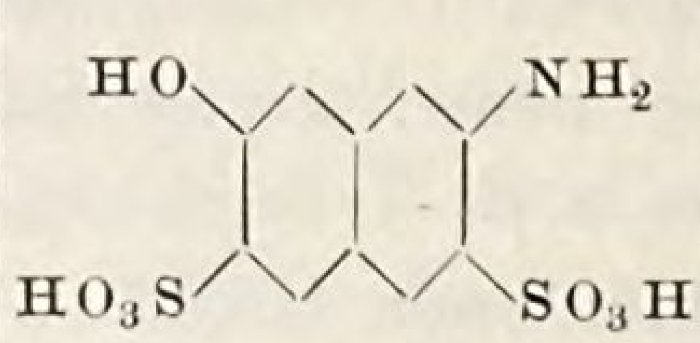
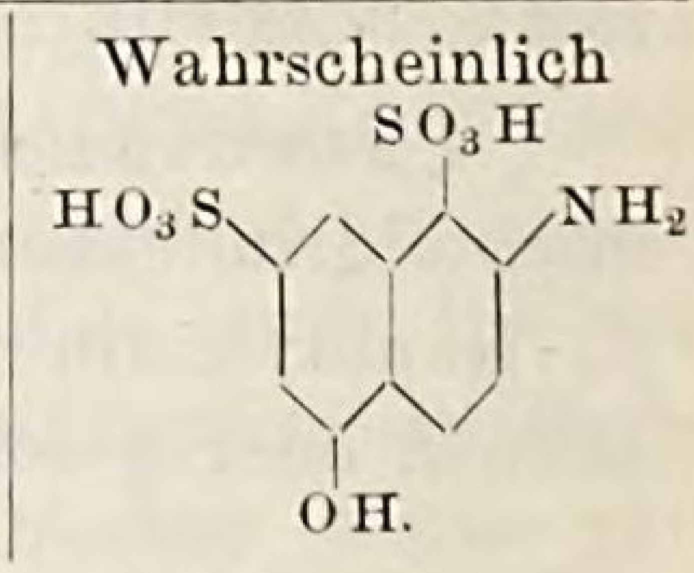
Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 13. Juni 1894 ab.

Die α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_3$- und -$\alpha_2\beta_4$-disulfosäuren waren technisch bisher nur durch Umkochen der entsprechenden α-Naphtylamindisulfosäuren, Dahl's Säuren II und III, erreichbar.

Das neue Verfahren zur Darstellung dieser Säuren beruht auf der Sulfurirung des α-Naphtolcarbonats zu Tetrasulfosäuren und Spaltung derselben und dürfte seiner einfachen Ausführbarkeit wegen dem seitherigen gegenüber als ein technischer Fortschritt zu betrachten sein.

Das bis jetzt nicht beschriebene α-Naphtolcarbonat bildet sich beim Behandeln einer verdünnten alkalischen α-Naphtollösung mit Phosgen.

	β-Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. Nr. 53023	β-Amidonaphtoldisulfosäure aus β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure in der Alkalischmelze	β-Amidonaphtoldisulfosäure vorliegenden Patents
Saures Natriumsalz	weisser mikrokrystallinischer Niederschlag	feine Nädelchen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich	leicht lösliche feine verfilzte Nädelchen
Fluorescenz der Lösung des sauren Natriumsalzes	violettblau, mit Alkali in Blaugrün umschlagend	blau	violettblau, mit Alkali in Grün umschlagend
Eisenchlorid erzeugt eine	dunkelbraune Färbung	tiefviolette Färbung	grüne Färbung
Chlorkalk giebt eine	dunkelbraune Färbung, die bei Ueberschuss von Chlorkalk verschwindet	Blaufärbung	Gelbfärbung
Diazoverbindung	hellgelb, ziemlich schwer löslich	leicht löslich, wird durch Kochsalz in gelben Flocken ausgeschieden. Mit Sodalösung färbt sie sich rothbraun	leicht löslich, orangegelb aussalzbar. Wird durch Sodalösung violettroth gefärbt
Constitution		Wahrscheinlich 	Wahrscheinlich 

Bei der Darstellung desselben wird folgendermaassen verfahren:

In eine Lösung von 60 kg α-Naphtol in 60 kg Natronlauge von 40° B. und 1000 Liter Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen eingeleitet.

Das Carbonat scheidet sich dabei sofort als sandiges Pulver ab und die Abscheidung vermehrt sich in dem Maasse, als das Phosgen von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Die Umwandlung ist beendigt, wenn die noch deutlich alkalische Reaction zeigende Flüssigkeit kein Naphtol mehr gelöst enthält. Gewöhnlich wird dieser Punkt mit 23 bis 24 kg Phosgen erreicht; die Theorie erfordert 21 kg. Das fertige α-Naphtolcarbonat wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Es bildet in reinem Zustande ein weisses krystallinisches Pulver, das in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich ist. Der zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Körper schmilzt bei 129 bis 130°. Durch Kochen mit starker

Natronlauge wird es in Naphtol übergeführt; gegen verdünnte Säuren ist es beständiger.

Die Sulfurirung des Carbonats zu Tetrasulfosäuren erfolgt durch rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Es werden zu diesem Zwecke 50 kg α-Naphtolcarbonat unter gutem Umrühren bei 10 bis 20° in 250 kg rauchende Schwefelsäure mit 20 Proc. Anhydridgehalt eingetragen; das Carbonat löst sich langsam und bildet zunächst eine ziemlich bewegliche Schmelze, die aber im weiteren Verlaufe nach circa drei bis vier Stunden zu einem festen Teig erstarrt. Dies ist ein Zeichen, dass die Sulfurirung bis zu dem gewünschten Punkte vorgeschritten ist.

Die Aufarbeitung der Schmelze kann auf zweierlei Weise erfolgen:

Im einen Falle werden die Carbonattetrasulfosäuren im Gemisch gespalten und dann die entstandenen $\alpha_1\alpha_2\beta_3$- und $\alpha_1\alpha_2\beta_4$-Naphtoldisulfosäuren von einander getrennt, im anderen Falle werden erst die Tetrasulfosäuren von einander getrennt und dann jede derselben für sich in die entsprechende Naphtoldisulfosäure übergeführt.

1. Die Schmelze wird in ca. 400 kg Eiswasser eingetragen und die so verdünnte saure Lösung auf ca. 60 bis 70° so lange erwärmt, bis kein Schäumen mehr stattfindet, womit die Spaltung der beiden Carbonattetrasulfosäuren in CO_2 und die beiden Naphtoldisulfosäuren $\alpha_1\alpha_2\beta_3$ und $\alpha_1\alpha_2\beta_4$ vollzogen ist.

Diese letzteren werden in der bekannten Weise in ihre Natronsalze übergeführt und diese durch Versetzen ihrer angesäuerten Lösung mit Kochsalz, wobei das schwerer lösliche Natronsalz $\alpha_1\alpha_2\beta_4$ ausfällt, getrennt. Das Salz der Säure $\alpha_1\alpha_2\beta_3$ bleibt in Lösung und kann in dieser Form direct zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

2. Die in ca. 400 kg Eiswasser eingetragene Schmelze wird in der Kälte vorsichtig mit kohlensaurem Kalk so weit neutralisirt, dass noch deutlich saure Reaction vorhanden ist; dann wird vom Gyps abfiltrirt und das Filtrat mit ca. 100 kg Kochsalz versetzt, wodurch die der $\alpha_1\alpha_2\beta_4$-Säure entsprechende Carbonattetrasulfosäure in fein krystallinischer Form sich abscheidet, während die der $\alpha_1\alpha_2\beta_3$-Säure entsprechende gelöst bleibt.

Beide sind namentlich im freien Zustande äusserst unbeständige Körper; an Natron gebunden, sind sie etwas beständiger; die mit Kochsalz abgeschiedene Tetrasulfosäure ($\alpha_1\alpha_2\beta_4$) kann nach dem Absättigen mit Soda bei einiger Vorsicht in Form ihres Natronsalzes getrocknet werden. Dieses Natronsalz stellt ein in Wasser leicht lösliches weisses Pulver dar. Die andere Tetrasulfosäure ($\alpha_1\alpha_2\beta_3$) konnte nicht isolirt werden.

Durch Erhitzen ihrer wässerigen oder verdünnten sauren Lösungen auf 60 bis 70° werden die Carbonattetrasulfosäuren unter Abspaltung von CO_2 in die Naphtoldisulfosäuren $\alpha_1\alpha_2\beta_3$ und $\alpha_1\alpha_2\beta_4$ übergeführt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α-Naphtoldisulfosäuren $\alpha_1 \alpha_2 \beta_3$ und $\alpha_1 \alpha_2 \beta_4$, darin bestehend, dass man α-Naphtolcarbonat mit rauchender Schwefelsäure in die entsprechenden Tetrasulfosäuren überführt und diese durch Erwärmen ihrer verdünnten sauren Lösungen zerlegt.

Nr. 80889. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure aus α-Naphtolcarbonat.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 13. Juni 1894 ab.

Die Darstellung der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure erfolgt in der Praxis bis jetzt hauptsächlich auf zwei Wegen, nämlich:

Einmal durch Umkochen der Diazoverbindung der Naphthionsäure, — dies Verfahren hat neben der unbefriedigenden Ausbeute an Naphtolsulfosäure den Nachtheil, dass das Arbeiten in ziemlicher Verdünnung, also mit grossen Flüssigkeitsmengen vorgenommen werden muss, mithin nur da verwendbar ist, wo die Säure direct in verdünnter Lösung auf Farbstoffe weiter verarbeitet werden kann, oder durch Erhitzen von naphthionsaurem Natrium mit Natronlauge in geschlossenen Gefässen (Patent Nr. 46307). Dies Verfahren liefert dem vorhergehenden gegenüber eine bessere Ausbeute, aber die Reaction verläuft nicht glatt, denn es bilden sich neben der gewünschten Säure noch andere Körper, allem Anschein nach Dioxynaphtalin und Naphtol.

Das im Nachfolgenden beschriebene neue, einfache Verfahren zur Darstellung von α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure hat nach beiden Richtungen einen Fortschritt aufzuweisen, indem es ein Product von vorzüglicher Reinheit in nahezu quantitativer Ausbeute liefert; man geht dabei von dem leicht zu beschaffenden α-Naphtolcarbonat aus, welch letzteres sich bei geeigneter Behandlung mit sulfirenden Mitteln — verschieden vom α-Naphtol — fast ausschliesslich nur an der α_2-Stelle sulfurirt.

Darstellung des α-Naphtolcarbonats.

Das bis jetzt nicht beschriebene α-Naphtolcarbonat bildet sich beim Behandeln einer verdünnten alkalischen α-Naphtollösung mit Phosgen.

Bei der Darstellung desselben wird folgendermaassen verfahren:

In eine Lösung von 60 kg α-Naphtol in 60 kg Natronlauge 40° B. und 1000 Liter Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen eingeleitet. Das Carbonat scheidet sich dabei sofort als sandiges Pulver ab und die Abscheidung vermehrt sich in dem Maasse, als das Phosgen von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Die Umwandlung ist beendigt, wenn die noch deutlich alkalische Reaction zeigende Flüssigkeit kein Naphtol mehr gelöst enthält. Gewöhnlich wird dieser Punkt mit 23

bis 24 kg Phosgen erreicht; die Theorie erfordert 21 kg. Das fertige α-Naphtolcarbonat wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Es bildet in reinem Zustande ein weisses, krystallinisches Pulver, das in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich ist. Der zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Körper schmilzt bei 129 bis 130°. Durch Kochen mit starker Natronlauge wird es in Naphtol übergeführt; gegen verdünnte Säuren ist es beständiger.

Darstellung der Carbonat-Disulfosäure.

Die α-Naphtolcarbonatdisulfosäure, aus welcher durch Spaltung die α-Naphtol-α-disulfosäure gewonnen wird, bildet sich beim Auflösen von Carbonat in Schwefelsäure 66° B. oder Monohydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Als zweckmässigste Verhältnisse für fabrikmässige Darstellung haben sich bis jetzt folgende erwiesen:

50 kg Carbonat werden unter gutem Umrühren bei einer Temperatur von 10 bis 20° in 150 kg Monohydrat eingetragen. Das Carbonat löst sich langsam; nach 12 Stunden ist in der Regel die Lösung eine vollständige und damit ist die Bildung der Carbonatdisulfosäure vollendet. Lässt man die Temperatur der Sulfoschmelze höher als 20° steigen, so wird die Ausbeute an der gewünschten Säure merklich beeinträchtigt; bei ungefähr 40° macht sich Gasentwickelung (Kohlensäure) — ein Zeichen beginnender Zersetzung — bemerkbar. Diese Zersetzung der gebildeten Carbonatdisulfosäure ist mit einer gleichzeitigen Weitersulfurirung des Spaltungsproducts, allem Anschein nach zu α_1-Naphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure verbunden. Die Schmelze wird auf etwa 300 kg Eis ausgegossen und dann zu der ca. 350 Liter messenden Lösung 60 kg Salz zugegeben, wodurch die Carbonatdisulfosäure sich in fein krystallinischer Form nahezu vollständig abscheidet und nun durch Abfiltriren und Abpressen von der stark sauren Lösung getrennt werden kann.

Die freie Säure ist ein leicht zersetzlicher Körper; beständiger ist ihr Natronsalz, welches getrocknet und in diesem Zustande aufbewahrt werden kann.

Zur Darstellung des Salzes neutralisirt man die mit Wasser zu einem Brei angerührte Säure in der Kälte mit Soda, wobei dieselbe, ohne sich zu lösen, in das Natronsalz übergeht; dieses kann — bei raschem Arbeiten — aus heissem Wasser umkrystallisirt werden; es bildet ein fein krystallinisches weisses Pulver.

Darstellung der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure.

Zur Ueberführung in die $\alpha_1\alpha_2$-Säure wird die Carbonatdisulfosäure in Wasser gelöst und die Lösung einige Zeit — bis das durch die Kohlensäureentwickelung bedingte Schäumen aufgehört hat — auf 60 bis 70° erwärmt.

Aus der Lösung kann in üblicher Weise das feste Natronsalz der $\alpha_1 \alpha_2$-Säure durch Neutralisiren mit Kalk und Umsetzen mit Soda erhalten werden. Zur Darstellung von Azofarbstoffen ist es nicht unbedingt nöthig, die Carbonatdisulfosäure vorher zu spalten, da dieselbe auch unter dem Einflusse oder in Berührung mit Diazoverbindungen unmittelbar in die Naphtolmonosulfosäure übergeht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, darin bestehend, dass man α-Naphtolcarbonat mit Schwefelsäure behandelt und die gebildete Carbonatdisulfosäure mit Wasser erwärmt.

Nr. 81281. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Oxytoluylsäure aus β-Naphtylamindisulfosäure G.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 15. August 1893 ab.

Die β-Naphtylamindisulfosäure G oder die daraus durch die Alkalischmelze erhältliche Amidonaphtolsulfosäure G wird beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss an Aetznatron in Oxytoluylsäure übergeführt. Es entsteht also nicht durch Eliminirung der in β-Stellung befindlichen Sulfogruppe ein β_1-Amido-α_4-naphtol, wie man mit Rücksicht auf das Patent Nr. 57525 hätte erwarten können, wonach aus Naphtoldisulfosäure R beim Schmelzen mit Aetznatron unter Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl und Eliminirung der anderen β_3-Sulfogruppe Dioxynaphtalin entstehen soll.

Beispiel: 8 kg naphtylamindisulfosaures Natron werden mit 6 kg Wasser verrührt, 15 kg Aetznatron hinzugefügt und drei Stunden auf 270 bis 280^0 im Druckkessel erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich das Reactionsproduct in Form grauweisser Nadeln abscheidet. Der Körper löst sich in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht. Er hat stark saure Eigenschaften und löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen. In diesen sowie in seinen übrigen Eigenschaften zeigt er vollkommene Uebereinstimmung mit dem auf gleiche Weise aus Naphtodisulfosäure G erhaltenen und in der Patentschrift Nr. 81333 beschriebenen, als Oxytoluylsäure gekennzeichneten Körper, so dass an der Identität der beiden Verbindungen nicht gezweifelt werden kann.

Das in der Patentschrift beschriebene Product ist zunächst als Trioxynaphtalin angesehen und erst am 17. Januar 1894 als Oxytoluylsäure erkannt worden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxytoluylsäure, darin bestehend, dass β-Naphtylamindisulfosäure G bezw. deren Salze mit überschüssigem Aetznatron auf Temperaturen zwischen 260 und 320^0 erhitzt werden.

Nr. 81282. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 21. November 1893 ab.

Wird die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure, die nach der in der Patentschrift Nr. 40571 enthaltenen Vorschrift durch Sulfirung der $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure erhalten wird, mit Sulfirungsmitteln behandelt, so tritt eine weitere Sulfogruppe in die β_1-Stellung. Die hierbei erhaltene Naphtsultamdisulfosäure lässt sich durch Behandeln mit Aetznatron unter geeigneten Bedingungen in $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure überführen.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Säure wird durch folgendes Beispiel erläutert:

100 kg Aetznatron werden unter Zusatz von 20 kg Wasser geschmolzen und 30 kg Naphtsultam-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure eingetragen; bei 160° C. beginnt bereits eine deutliche Ammoniakentwickelung. Die Temperatur wird nunmehr so lange auf 160 bis 180° C. gehalten, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Zum Schlusse wird die Temperatur bis ca. 200° C. gesteigert. Die Schmelze wird in 300 Liter Wasser gelöst und die Lösung mit 300 kg Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten scheidet sich die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure in Form farbloser Nädelchen aus.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser.

Alkalische Lösungen ihrer Salze zeigen eine grünblaue Fluorescenz. In saurer Lösung wird die Säure durch salpetrige Säure in eine Nitrosoverbindung übergeführt, die durch Kochsalz in Form kleiner gelber Krystalle ausgefällt wird. Charakteristisch für die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure ist ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln. In saurer Lösung mit Chromaten behandelt, verwandelt sie sich schon in der Kälte in einen intensiv schwarzen Farbstoff, der auf Wolle fixirt werden kann. Die Säure lässt sich infolge dieser Eigenschaft auch unmittelbar zum Schwarzfärben der Wolle verwenden, da man diese Oxydation auf der Faser ausführen kann.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure, darin bestehend, dass man die durch Sulfirung der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure erhältliche Naphtsultamdisulfosäure mit Aetznatron bei 160 bis 200° C. so lange erhitzt, bis die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hat.

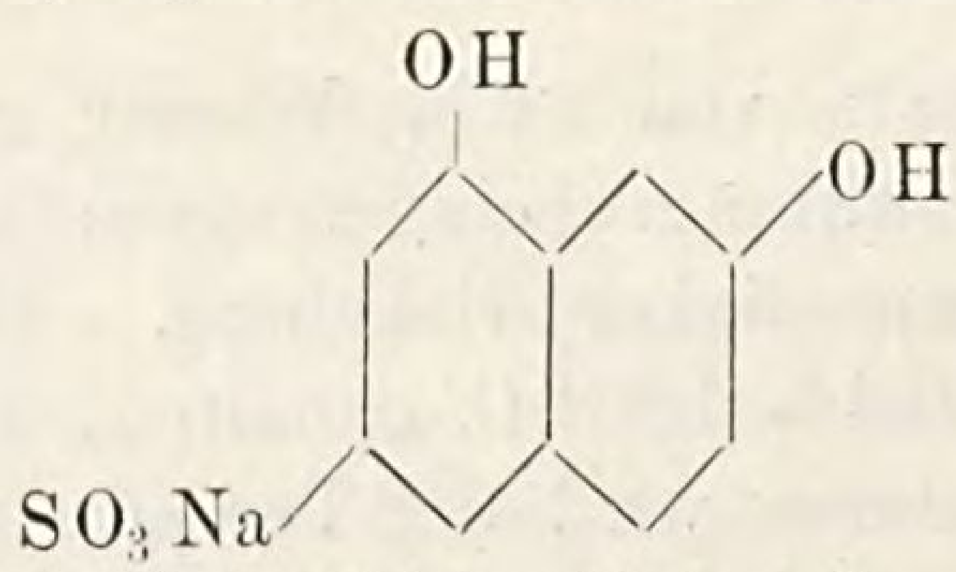
Nr. 81333. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Oxytoluylsäure aus β-Naphtoldisulfosäure G bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure G.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

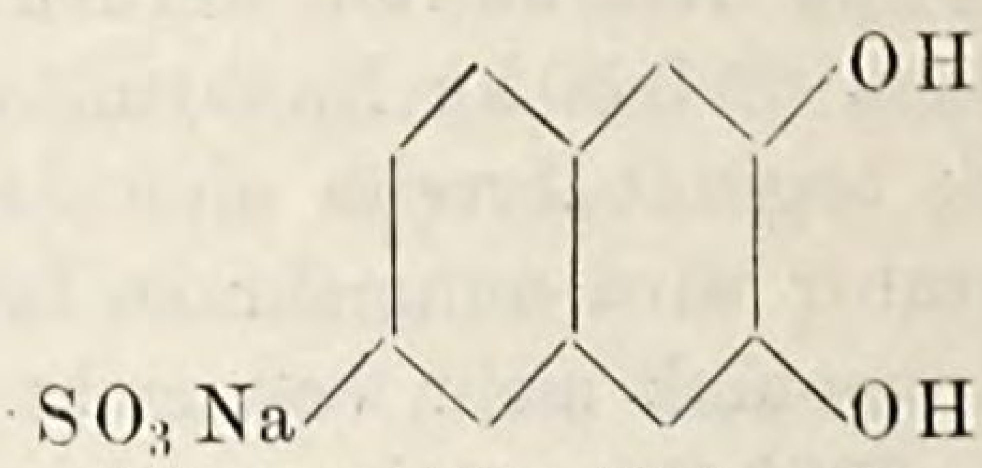
Vom 15. August 1893 ab.

In der Patentschrift Nr. 57525 ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung von $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin aus der Dioxynaphtalinsulfosäure R. Danach wird, wenn man β-Naphtoldisulfosäure R oder die daraus intermediär gebildete Dioxynaphtalinsulfosäure auf Temperaturen über 300^0 mit Aetznatron erhitzt, die Sulfogruppe einfach eliminirt unter Bildung von $\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin.

Da nun sowohl in der Dioxynaphtalinsulfosäure R, als auch in der Dioxynaphtalinsulfosäure G die Sulfogruppe denselben Platz β_3 einnimmt,



Dioxynaphtalinsulfosäure G



Dioxynaphtalinsulfosäure R,

so war zu erwarten, dass auch in der Dioxynaphtalinsulfosäure G beim weiteren Schmelzen mit Aetznatron ebenfalls die Sulfogruppe eliminirt werden würde unter Bildung eines $\beta_1\alpha_4$-Dioxynaphtalins.

Diese Voraussetzung hat sich indessen nicht bestätigt, indem beim Schmelzen von Dioxynaphtalinsulfosäure G sowohl, als auch direct aus β-Naphtoldisulfosäure mit Aetznatron kein Dioxynaphtalin, sondern eine Oxytoluylsäure entsteht. Man erhält dieselbe, wenn man das Natronsalz der Naphtoldisulfosäure G mit der ein- bis zweifachen Menge Aetznatron auf Temperaturen zwischen 260 bis 320^0 erhitzt.

Beispiel: 8 kg β-naphtoldisulfosaures Natron werden mit 6 kg Wasser gelöst, mit 10 bis 15 kg Aetznatron versetzt und drei bis fünf Stunden auf 260 bis 310^0 erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei die Oxytoluylsäure in Form kleiner Nadeln oder Blättchen ausfällt. Der erhaltene Körper ist schwer in Wasser, äusserst leicht dagegen in Alkohol und Aether löslich. Er besitzt stark saure Eigenschaften und löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen. Aus Wasser krystallisirt er in zu büschelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, aus sehr verdünnten Lösungen in Form langer farbloser Spiesse. Beim Erhitzen sublimirt er unzersetzt und bildet lange weisse Nadeln, die bei 179 bis 180^0 schmelzen. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht m-Kresol. Eisenchlorid erzeugt in verdünnten Lösungen keine oder eine ganz schwach gelbe Färbung, in

warmer concentrirter Lösung einen braunen Niederschlag. Der Körper verbindet sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen.

Das in der Patentschrift beschriebene Product ist zunächst als Trioxynaphtalin angesehen und erst am 17. Januar 1894 als Oxytoluylsäure erkannt worden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Oxytoluylsäure, darin bestehend, dass man β-Naphtoldisulfosäure G bezw. die daraus durch die Alkalischmelze entstehende Dioxynaphtalinsulfosäure G mit Aetznatron mit oder ohne Druck auf Temperaturen von 260 bis 320^0 erhitzt.

Nr. 81484. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von m-Kresol.

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 10. Januar 1894 ab.

In der Patentschrift Nr. 79028 ist angegeben, dass o-Toluylsäure erhalten wird, wenn man Naphtalin-m-disulfosäure oder die sich von dieser durch Ersatz einer Sulfogruppe durch OH bezw. NH_2 ableitenden Naphtol- bezw. Naphtylamin-m-sulfosäuren mit Aetzalkalien auf höhere Temperatur erhitzt.

Wenn dagegen die von der Naphtalin-m-disulfosäure sich ableitenden Trisulfosäuren, welche die weitere Sulfogruppe im noch nicht substituirten Benzolring enthalten, mit Alkalien in geeigneter Weise verschmolzen werden, so entsteht je nach der Stellung der dritten Sulfogruppe o- bezw. p-Oxy-o-toluylsäure oder m-Kresol, letzteres offenbar als Spaltungsproduct der in der Natronschmelze nicht beständigen m-Oxy-o-toluylsäuren. Wie die genannten Naphtalintrisulfosäuren verhalten sich auch die von diesen durch Ersatz einer oder zwei Sulfogruppen durch OH bezw. NH_2 sich ableitenden Derivate.

m-Kresol wird demnach erhalten:

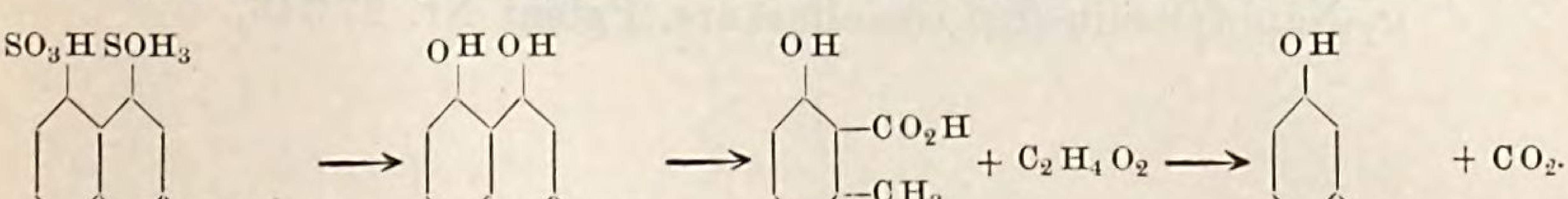
1. Als Spaltungsproduct der v·m-Oxy-o-toluylsäure (Methyl-1-phenol-3-methylsäure-2) aus:

α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure, Patent Nr. 45776,

α_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure, Patent Nr. 45776,

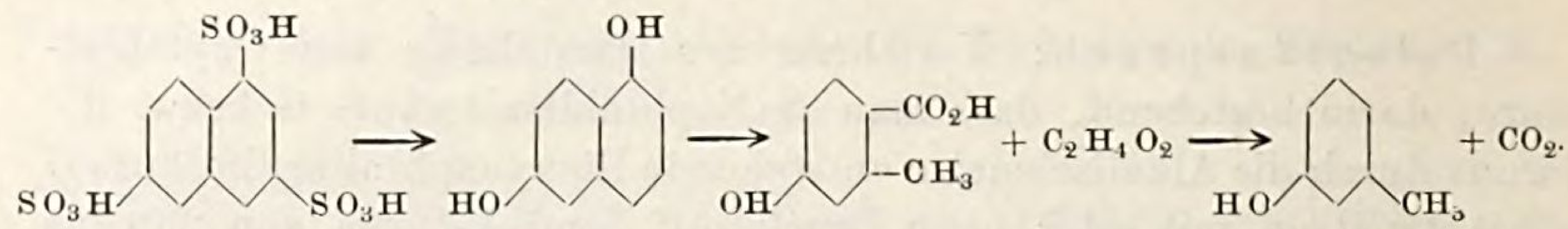
α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure, erhalten durch Spaltung der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder der entsprechenden Naphtoltrisulfosäure,

$\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure, französisches Patent Nr. 210033.



2. Als Spaltungsproduct der m-Oxy-o-toluylsäure (Methyl-1-phenol-5-methylsäure-2) aus:

Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \beta_3$-trisulfosäure, Patent Nr. 38281,
α_1-Naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, Patent Nr. 38281,
α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, Patent Nr. 27346.



Beispiel: 60 kg Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \beta_3$-trisulfosäure (Patent Nr. 38281) werden mit 120 kg Aetznatron und 90 Liter Wasser unter Druck fünf Stunden auf 280^0 erhitzt. Aus der fertigen Schmelze wird durch Salzsäure m-Kresol neben geringen Mengen o-Toluylsäure abgeschieden. Durch Neutralisation mit Soda und Destillation mit Wasserdampf wird das m-Kresol im reinen Zustande erhalten.

Die in diesem Beispiel angegebene Concentration der Natronlauge und die für die Schmelze angegebene Temperatur, sowie die Erhitzungsdauer können mit Vortheil beibehalten werden, wenn statt der Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \beta_3$-trisulfosäure eine der oben erwähnten Naphtol-, Naphtylamin- oder Amidonaphtolsulfosäuren in Anwendung kommt. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht wie vorher geschildert.

Patentansprüche:

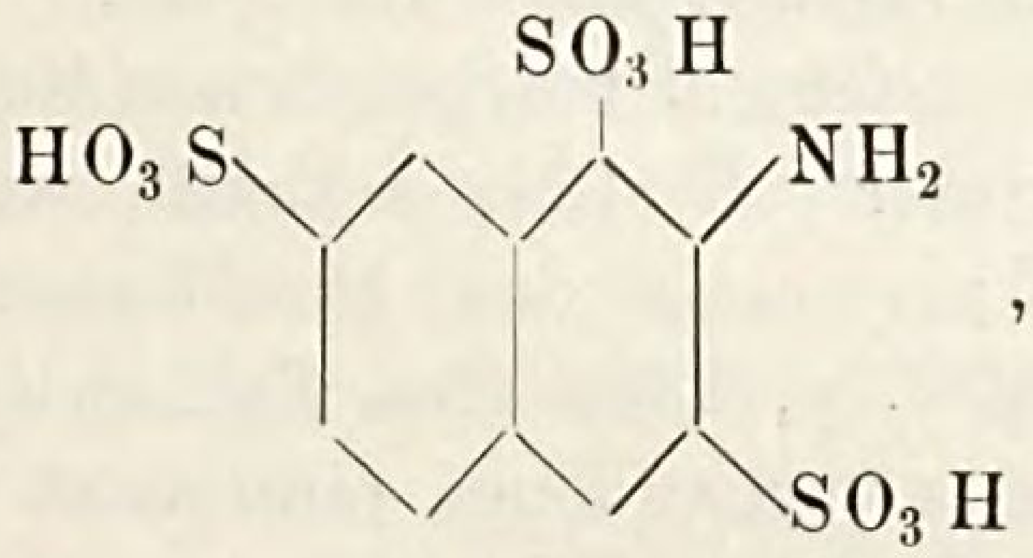
1. Verfahren zur Darstellung von m-Kresol, darin bestehend, dass man die sich von der Naphtalin-m-disulfosäure ableitenden Trisulfosäuren, welche die weitere Sulfogruppe im noch nicht substituirten Benzolrest, und zwar in epi- oder peri-Stellung zur α-Sulfogruppe enthalten, oder die Producte, welche entstehen wenn man in diesen Trisulfosäuren eine oder zwei Sulfogruppen durch OH bezw. NH_2 ersetzt, mit Aetzalkalien auf 150 bis 300^0 in offenen oder geschlossenen Gefässen erhitzt.
2. Anwendung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens auf:

α_1-Naphtol-$\beta_2 \alpha_4$-disulfosäure, Patent Nr. 45776,
α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \alpha_4$-disulfosäure, Patent Nr. 45776,
α_1-Naphtol-$\beta_2 \alpha_4$-disulfosäure, erhalten durch Spaltung der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \beta_3 \alpha_4$-trisulfosäure oder der entsprechenden Naphtoltrisulfosäure,
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure, französ. Patent Nr. 210033,
Naphtalin-$\alpha_1 \beta_2 \beta_3$-trisulfosäure, Patent Nr. 38281,
α_1-Naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, Patent Nr. 38281,
α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, Patent Nr. 27346.

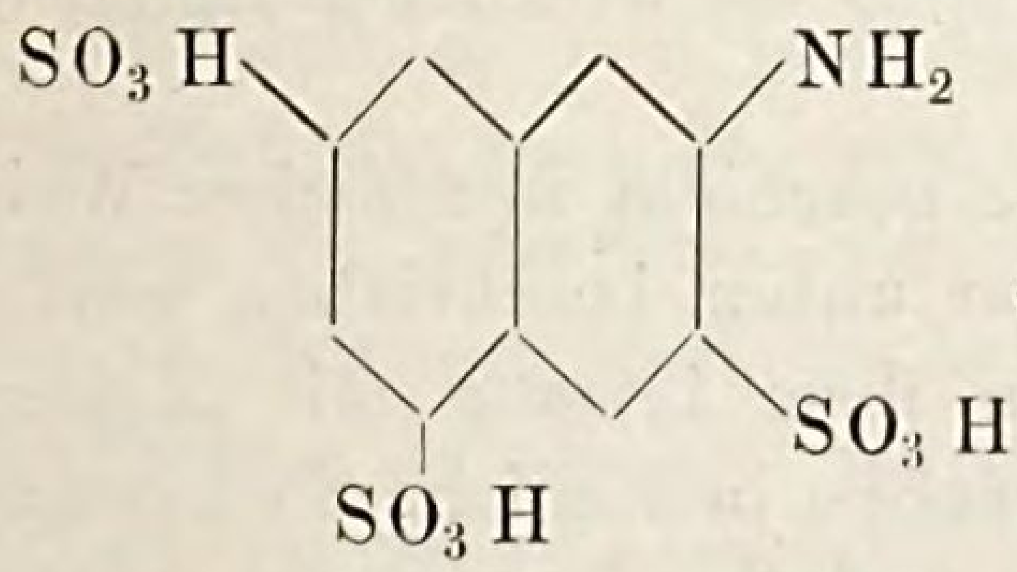
Nr. 81762. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure, -$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure und -$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure aus β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure.

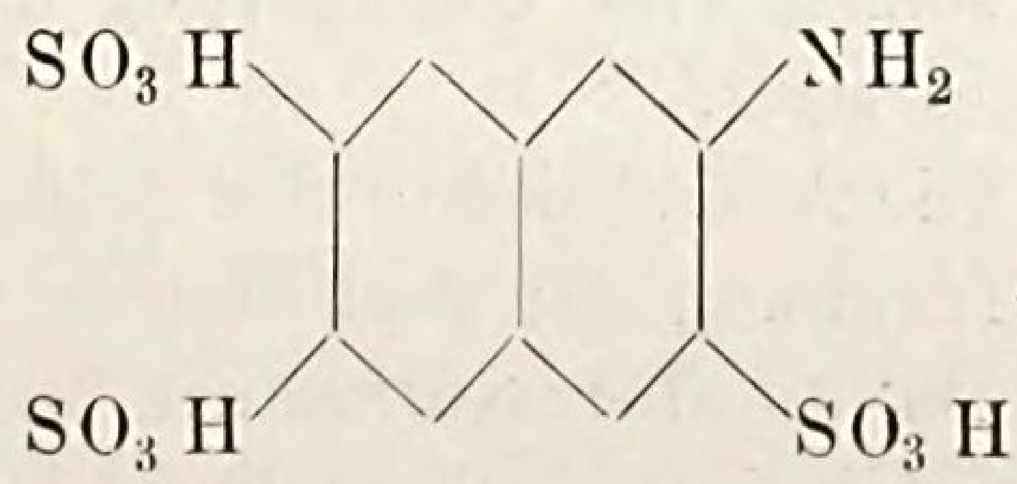
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.
Vom 31. August 1893 ab.

Es hat sich gezeigt, dass die β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure

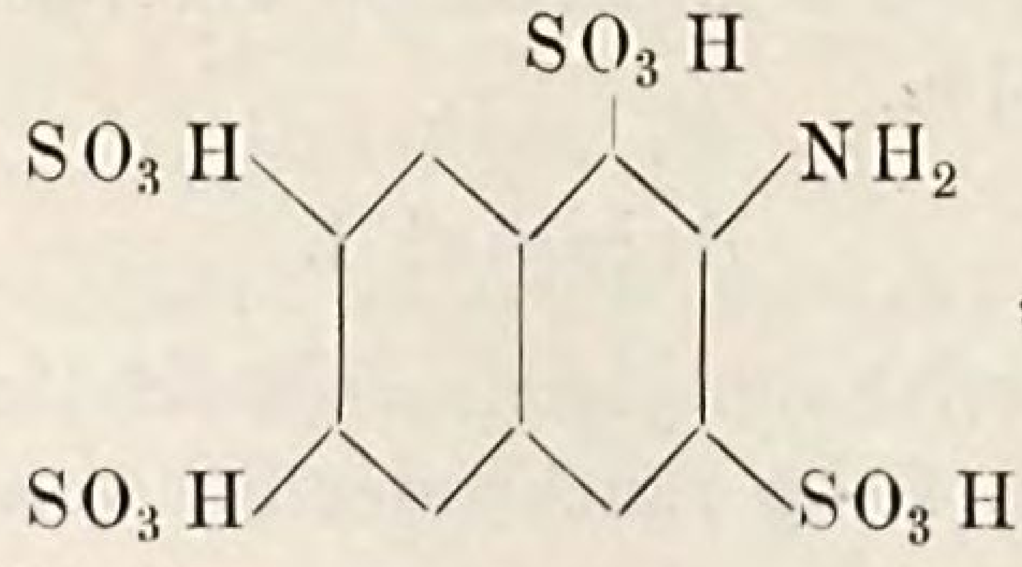


die aus der β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure δ durch mehrstündiges Erhitzen mit 3 bis 4 Thln. rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt auf 80 bis 90^0 erhalten werden kann, beim weiteren Behandeln mit rauchender Schwefelsäure zunächst keine Sulfogruppen mehr aufnimmt, sondern sich in zwei isomere β-Naphtylamintrisulfosäuren umlagert, indem die in α-Orthostellung zur Amidogruppe, also nach obiger Formel in α_1-Stellung befindliche Sulfogruppe in die andere Hälfte des Naphtalinkernes wandert und einmal die α_3-Stellung, das andere Mal die β_3-Stellung besetzt. Den so entstehenden beiden β-Naphtylamintrisulfosäuren kommen folgende Constitutionsformeln zu:





Die eine dieser β-Naphtylamintrisulfosäuren, und zwar die β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure, die sämmtliche Substituenten in β-Stellungen enthält und auch durch Erhitzen der im Patent Nr. 78569 beschriebenen β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure mit Ammoniak unter Druck erhalten werden konnte, geht in der Sulfirungsmasse theilweise in eine Tetrasulfosäure, und zwar in die β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure über:



eine Säure, die auch aus der im Patente Nr. 78569 erwähnten β-Naphtoltetrasulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak dargestellt worden ist.

Die isomere β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure wird in der Sulfirungsmasse durch die rauchende Schwefelsäure nicht weiter verändert.

Sonach entstehen aus der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure durch Behandeln mit sulfirenden Agentien drei Producte, und zwar zwei isomere β-Naphtylamintrisulfosäuren und eine β-Naphtylamintetrasulfosäure. Man kann hierbei natürlich auch direct von der β-Naphtylamin-δ-disulfosäure ausgehen, die ja beim Sulfiren zunächst in die β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure übergeht.

Der Verlauf der vorstehend beschriebenen Reaction ist in doppelter Hinsicht ein unerwarteter. Erstens deshalb, weil entgegen den von Armstrong und Wynne an den Disulfosäuren erprobten Regeln (s. Proc. chem. soc. 1890, p. 133) eine Sulfogruppe eine benachbarte Stellung zu einer bereits vorhandenen einnimmt, und zweitens deshalb weil bei Gegenwart von freiem Schwefelsäureanhydrid zunächst keine Sulfirung, sondern eine Umlagerung einer Sulfogruppe von einer Stellung in eine andere eintritt. Derartige Umlagerungen hatte man sich bislang immer als unter Vermittelung von Wasser stattfindend erklärt. Man nahm an, dass zunächst durch das Wasser die Sulfogruppe unter Entstehung von Schwefelsäure abgespalten wird, und dass alsdann die letztere an einer anderen Stelle des Kernes substituirend unter Rückbildung von Wasser eingreift. Da im vorliegenden Falle immer freies Schwefelsäureanhydrid in der Sulfirungsmasse vorhanden ist, ist die Gegenwart einer jeden Spur von Wasser ausgeschlossen. Es findet hier sonach eine Umlagerung der Sulfogruppe im wirklichen Sinne des Wortes statt.

Die Aufarbeitung der Sulfirungsmasse geschieht in üblicher Weise. Die Trennung der drei Säuren wird weiter unten beschrieben werden.

Da die Tetrasulfosäure beim Kochen ihrer Lösung mit Mineralsäuren die in α-Orthostellung zur Amidogruppe befindliche Sulfogruppe verliert und dabei in die β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure zurückverwandelt wird, so ist ein starkes Erhitzen der sauren Lösungen dieser Säure zu vermeiden. Die Sulfirungsmasse darf daher nur in der Kälte oder bei mässiger Wärme verarbeitet werden. Andererseits lässt sich diese Eigenschaft der Tetrasulfosäure dann benutzen, wenn es sich nur um die Gewinnung der Trisulfosäuren handelt. Die Sulfirungsmasse wird dann einfach in Wasser gegossen und die erhaltene Lösung kurze Zeit gekocht. Es sind dann in derselben nur noch die beiden isomeren Trisulfosäuren vorhanden.

Beispiel I.

Man erhitzt 10 kg β-Naphtylamin-δ-disulfosäure bezw. deren saures Natriumsalz mit 30 bis 40 kg rauchender Schwefelsäure (z. B. 40 proc.)

längere Zeit (20 bis 30 Stunden) auf 130°. Oder man erhitzt 13 kg saures β_1-naphtylamin-$\alpha_1 \beta_2 \beta_4$-trisulfosaures Natrium (auch aus der im Patent Nr. 78569 erwähnten β_1-Naphtol-$\alpha_1 \beta_2 \beta_4$-trisulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak erhältlich) mit 40 bis 50 kg 10- bis 20 proc. rauchender Schwefelsäure längere Zeit auf 130 bis 140° bezw. so lange, bis keine β_1-Naphtylamin-$\alpha_1 \beta_2 \beta_4$-trisulfosäure mehr nachweisbar ist, was sich durch Diazotiren einer herausgenommenen Probe und Darstellung des Farbstoffes mit R-Salz erkennen lässt. Alsdann giesst man auf Eis und neutralisirt unter Vermeidung von Erwärmung mit Kalkmilch, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Sodalösung. Die abfiltrirte Natriumsalzlösung wird auf circa 60 Liter verdampft und nach dem Erkalten angesäuert. Hierbei scheidet sich das saure Natriumsalz der β_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \beta_4$-trisulfosäure aus. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man ab, macht das Filtrat mit Natron neutral oder schwach alkalisch und dampft auf etwa 30 bis 40 Liter ein. Aus der so erhaltenen Lösung kann man nun die β-Naphtylamintetrasulfosäure abscheiden, indem man entweder mit Kochsalz sättigt und erkalten lässt, wodurch allein die Tetrasulfosäure ausgesalzen wird, oder indem man mit einer heissen Lösung von 4 kg krystallisirtem Chlorbaryum versetzt und aufkocht; hierdurch fällt das Baryumsalz der Tetrasulfosäure vollständig aus und kann abfiltrirt werden. In beiden Fällen behält man in der letzten Mutterlauge nur die β_1-Naphtylamin-$\beta_2 \alpha_3 \beta_4$-trisulfosäure, die man aus der eventuell stark eingeengten Lösung durch Zusatz von Salzsäure und längeres Stehenlassen zur Abscheidung bringt.

Beispiel II.

Handelt es sich nur um die Gewinnung der Trisulfosäuren, so giesst man die nach Beispiel I. erhaltene Sulfirungsmasse in Eiswasser, verdünnt die erhaltene Lösung und erhitzt zum Kochen. In Lösung befinden sich nur noch die beiden Trisulfosäuren, die leicht durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze getrennt werden können. Die Lösung der Säuren wird zu dem Zwecke mit Kalk neutralisirt, der Gyps abgesaugt, das Filtrat mit Soda versetzt und die Natriumsalzlösung nach dem Abfiltriren des Calciumcarbonats und Eindampfen bis auf 50 bis 60 Liter mit Salzsäure angesäuert. Dabei krystallisirt das saure Natriumsalz der β-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \beta_4$-trisulfosäure grösstentheils in langen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man dann die β_1-Naphtylamin-$\beta_2 \alpha_3 \beta_4$-trisulfosäure durch Sättigung mit Kochsalz (oder vorheriges Alkalischmachen, Einengen und abermaliges Ansäuern).

Beispiel III.

Am leichtesten und glattesten erhält man β-Naphtylamintetrasulfosäure, wenn man zuerst die β_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3 \beta_4$-trisulfosäure von ihrer Isomeren trennt und dann für sich mit rauchender Schwefelsäure

behandelt. Zu diesem Zwecke trägt man 1 Thl. β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure (bezw. deren saures Natriumsalz) in 3 bis 4 Thle. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt ein und erhitzt so lange auf 120 bis 140°, bis eine Probe, sorgfältig auf Eis gegossen, diazotirt und mit R-Salz gekuppelt, einen leicht löslichen braunen Farbstoff liefert. Es wird nun auf Eis gegossen, wobei jede Erwärmung vermieden werden muss, kalt gekalkt und dann in gewöhnlicher Weise das Natriumsalz dargestellt. Sollte sich die Sulfirungsmasse beim Eintragen auf Eis doch erwärmt haben, so bildet sich etwas Trisulfosäure zurück. Von dieser kann die Tetrasulfosäure leicht in derselben Weise getrennt werden, wie es im Beispiel I. angegeben ist. Man säuert am besten mit Salzsäure in der Kälte an, filtrirt vom sauren Natronsalz der Trisulfosäure ab, macht das Filtrat mit Soda wieder alkalisch und dampft so weit ein, bis sich aus einer Probe durch Salzsäure in der Kälte die Tetrasulfosäure ausscheidet. Man säuert hierauf die ganze Masse mit Salzsäure an, lässt einige Zeit (ein Tag lang) stehen, filtrirt ab, presst und trocknet das erhaltene Natriumsalz der Tetrasulfosäure.

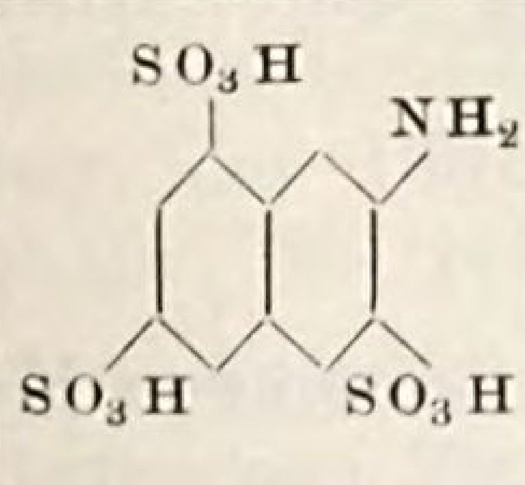
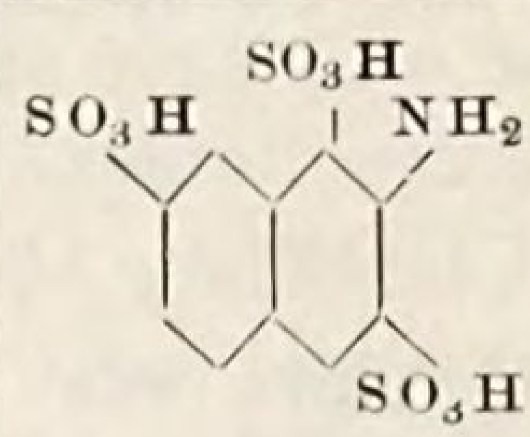
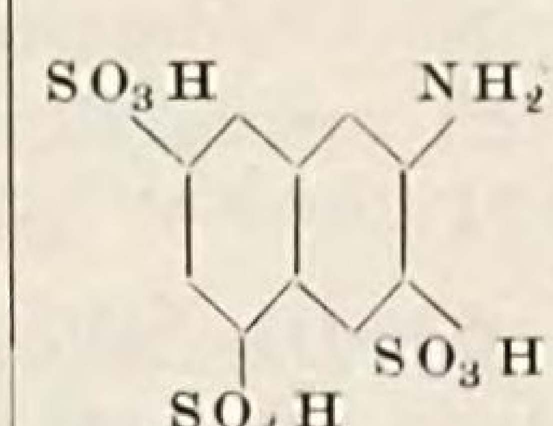
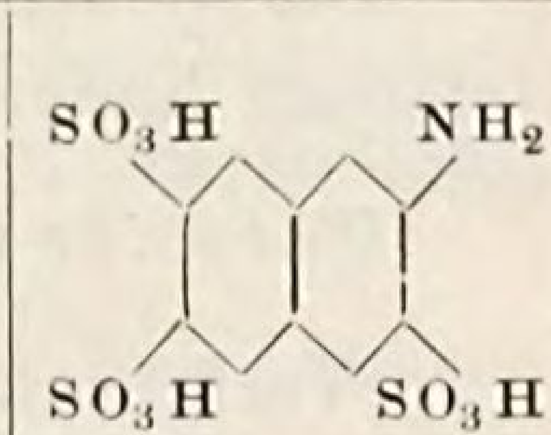
In allen Beispielen lassen sich an Stelle der rauchenden Schwefelsäure deren Ersatzmittel, wie z. B. Schwefelsäurechlorhydrin etc., benutzen.

Ferner kann man für die 40 proc. rauchende Schwefelsäure an Anhydrid reichere oder ärmere Säuren oder monohydratische Schwefelsäure verwenden.

Mit dem Anhydridgehalt steigt bezw. sinkt dann nur die Ausbeute an Tetrasulfosäure.

Die β-Naphtylamintetrasulfosäure ist eine so starke Säure, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, wirkliche saure Salze darzustellen. Die neutralen Salze der Säure krystallisiren gut und sind theilweise sehr charakteristisch. Das neutrale Natriumsalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in harten Kryställchen. Die verdünnte Lösung fluorescirt violettblau. Das neutrale Baryumsalz hat die Eigenschaft, sich selbst aus stark verdünnten Lösungen als sandiges Pulver (aus mikroskopischen, wetzsteinförmigen Kryställchen bestehend) auszuscheiden; einmal ausgeschieden, ist es sehr schwer löslich. Die Diazoverbindung ist leicht löslich und lässt sich durch Sättigen ihrer Lösung mit Kochsalz abscheiden. Sie giebt mit β-Naphtoldisulfosäure R einen braunorangen Farbstoff. Beim Kochen der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure mit verdünnten Säuren wird aus ihr die in α_1-Stellung befindliche Sulfogruppe abgespalten.

Die Eigenschaften der beiden Trisulfosäuren sind im Vergleich mit denen der bekannten isomeren Säuren in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

	β-Naphtylamin-trisulfosäure des Patents Nr. 27378	β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure	β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure	β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure
Saures Natriumsalz	Leicht lösliche Nädelchen	Sehr leicht löslich. Krystallisirt aus heisser Kochsalzlösung oder 70 proc. Sprit in grossen glänzenden Blättern	Sehr leicht löslich. Krystallisirt aus kochsalzhaltigen Lösungen oder aus mässig verdünntem Weingeist in undeutlichen kugeligen Massen	Seidenglänzende, feine weisse, verfilzte Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; schwerer löslich als seine Isomeren
Neutrales Natriumsalz	—	Ausserordentlich leicht löslich, nicht aussalzbar	Aeusserst leicht löslich; lässt sich durch Umkrystallisiren aus Sprit in gelben Nädelchen erhalten	Leicht löslich, durch Kochsalz oder Natron aussalzbar
Fluorescenz der Lösungen der neutralen Salze	Himmelblau	Blau. Nach Violett zu liegend	Schön und stark grün	Blau
Saures Baryumsalz	Mässig lösliche Nädelchen	Leicht lösliche Kügelchen	Leicht löslich, krystallisirt undeutlich, flockig	Auch in kochendem Wasser ziemlich schwer lösliche Flocken
Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren	Keine Veränderung	Entsteht unter Abspaltung einer Sulfogruppe β-Naphtylamin-δ-disulfosäure	Keine Veränderung	Keine Veränderung
Diazoverbindung aus dem sauren Natriumsalze	Leicht löslich, leicht aussalzbar	Sehr leicht löslich, schwer aussalzbar	Sehr leicht löslich; lässt sich durch Sättigen ihrer nicht zu verdünnten Lösung mit Kochsalz aussalzen	Gelbliche Nädelchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind, durch Kochsalz aussalzbar
Die Diazoverbindung giebt mit R-Salz in sodaalkalischer Lösung gekuppelt	einen leicht löslichen rothen Farbstoff	einen bräunlich orangerothen, leicht löslichen Farbstoff	einen leicht löslichen rothen Farbstoff	einen schwer löslichen Farbstoff
Constitution				

Die Analyse der für die beiden β-Naphtylamintrisulfosäuren charakteristischen sauren Natriumsalze ergab folgende Resultate:

I. Saures β_1-naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosaures Natrium:

Gefunden (bei 150 bis 160°):	Berechnet für $C_{10}H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \\ (SO_3Na)_2 \end{matrix}\right. + 3\,H_2O$:
$H_2O = 11,73$ und $11,70$ Proc.	$H_2O = 11,23$ Proc.
und in der wasserfreien Substanz:	Berechnet für $C_{10}H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \\ (SO_3Na)_2 \end{matrix}\right.$:
$Na = 10,52$ und $10,43$ Proc.	$Na = 10,77$ Proc.

II. Saures β_1-naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosaures Natrium:

Gefunden für die bei 150 bis 160° getrocknete Substanz:	Berechnet für $C_{10}H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \\ (SO_3Na)_2 \end{matrix}\right.$:
$Na = 10,50$, $10,47$ und $10,49$ Proc.	$Na = 10,77$ Proc.

Die β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure geht beim Kochen ihrer Diazoverbindung mit verdünnten Säuren in die in der Patentschrift Nr. 78569 beschriebene β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure über.

Durch Reduction ihrer Diazoverbindung mit Zinnchlorür erhält man eine schwer lösliche Hydrazinverbindung, die aus viel kochendem Wasser in feinen Nädelchen krystallisirt. Beim Kochen ihrer Lösung mit Kupfersulfat gelangt man zur Naphtalin-$\beta_1\beta_2\beta_3$-trisulfosäure des Patents Nr. 70296, deren Sulfochlorid bei 201 bis 202° schmilzt.

In analoger Weise entsteht aus der isomeren β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure eine sehr leicht lösliche Hydrazintrisulfosäure, die beim Kochen mit Kupfersulfatlösung die Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure liefert, deren Trisulfochlorid aus Benzol in grossen Prismen, aus Aether in verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 165 bis 166° krystallisirt. Es ist in Benzol leicht, schwierig in Aether löslich.

Diese Naphtalintrisulfosäure war vollkommen identisch mit der in der Patentschrift Nr. 70296 beschriebenen, aus β-Naphtylamindisulfosäure G dargestellten Trisulfosäure.

Die neuen Säuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines aus wechselnden Mengen von β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure, β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-tri-

sulfosäure und β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure bezw. von Salzen dieser Säuren bestehenden Gemisches, darin bestehend, dass man β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure oder direct die β-Naphtylamin-δ-disulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit sulfirenden Agentien so lange erwärmt, bis keine β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure mehr nachweisbar ist.

2. Die Trennung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren erhältlichen drei Säuren oder der beiden β-Naphtylamintrisulfosäuren, wie sie durch Eingiessen des nach 1. erhaltenen Sulfirungsgemisches in Wasser und Aufkochen der Lösung erhalten werden, unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natrium- oder Baryumsalze.

3. Die Darstellung der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure des Anspruches 1. durch Behandeln der β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure mit sulfirenden Agentien.

Nr. 81938. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure.

Baseler chemische Fabrik Bindschedler in Basel.

Vom 25. November 1893 ab.

Die α-Oxynaphtoëdisulfosäure ($OH : COOH : SO_3H : SO_3H = \alpha_1 : \beta_1 : \alpha_2 : \beta_4$) kann durch Schmelzen mit Aetzalkalien in eine neue Dioxynaphtalinsulfosäure ($OH : OH : SO_3H = \alpha_1 : \beta_4 : \alpha_2$) übergeführt werden.

Beispiel: 50 kg α-oxynaphtoë-disulfosaures Natron werden mit ca. 200 kg Aetznatron bezw. Aetzkali circa drei bis vier Stunden bei 230 bis 290° geschmolzen, nöthigenfalls unter Zusatz von Wasser, um ein zu frühzeitiges Erstarren der Schmelze zu verhüten.

Man löst die Schmelze in Wasser, säuert stark mit Mineralsäuren an und kocht längere Zeit, alsdann neutralisirt man mit Soda und filtrirt.

Man erhält so eine Lösung des Natronsalzes der $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure, welche schön violettblaue Fluorescenz zeigt und direct zur Farbstoffdarstellung verwendet werden kann.

Die Säure bildet sowohl neutrale, als saure Salze analog den anderen, bis jetzt bekannten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren. Die ersteren zeichnen sich durch eine intensive violette Fluorescenz in alkalischer Lösung aus.

Beide Reihen der Salze sind sehr beständige Körper im Gegensatz zu den Salzen der Dioxynaphtalinmonosulfosäure, deren Darstellung durch das Patent Nr. 41934 geschützt ist.

Nach den Angaben dieser Patentschrift scheiterte eine nähere Charakterisirung der Mono- und Disulfosäure des Dioxynaphtalins an

der leichten Zersetzlichkeit der Säure selbst und ihrer Salze. In Wasser und selbst in concentrirten Kochsalzlösungen sind die sauren Salze der vorliegenden Säure leicht löslich, während die entsprechenden Salze der Dioxynaphtalinmonosulfosäuren der Patente Nr. 57114, 67829, 68344 und derjenigen aus G-Salz sich aus concentrirten Kochsalzlösungen leicht ausscheiden. Aus den concentrirten wässerigen Lösungen kann auch hier das saure Natronsalz als körniges Pulver ausgeschieden werden, das in Alkohol weniger löslich ist als in Wasser.

Wie bei den meisten bekannten Dioxynaphtalinsulfosäuren wird auf Zusatz von Mineralsäuren aus den Lösungen der Salze nicht die freie Säure selbst, sondern nur ihr saures Salz hergestellt. In Alkohol sind die Salze der vorliegenden Säure weniger leicht löslich als in Wasser. Mit Diazoverbindungen vereinigt sie sich in alkalischer Lösung zu Farbstoffen, die sich durch ihre blaustichige Nüance auszeichnen. Dieselben färben blauer als die entsprechenden Farbstoffe mit R-Salz und sind sehr farbkräftig.

Folgende Reactionen zeigen die Verschiedenheit der dargestellten Säure von den bis jetzt beschriebenen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.

	Fluorescenz in alkalischer Lösung	Eisenchlorid, erzeugt in der schwach salzsauren Lösung	Verhalten gegen wenig Chlorkalklösung
Dioxynaphtalinsulfosäure ($\alpha_1\beta_4\alpha_2$)	violett	grauschwarze Färbung	blaugrüne in Gelb übergehende Färbung
„ des Pat. Nr. 67829	blaugrünlich	schmutziggrünen Niederschlag	schmutziggrüne Lösung
„ des Pat. Nr. 57114	violett	grauen Niederschlag	grauer Niederschlag
„ aus G-Salz	blau	grüne, unbeständige Färbung	rothe Färbung
„ aus R-Salz	blau	violette Färbung	bernsteingelbe Färbung
„ des Pat. Nr. 42261	blau	grüne, unbeständige Färbung	bernsteingelbe Färbung
„ des Pat. Nr. 68344	blau	blaugrüne, unbeständige Färbung	rothbraune Färbung.

Versetzt man die Lösungen der sauren Natronsalze mit Chlorbaryum bezw. Chlorcalcium, so erhält man die sauren Salze dieser alkalischen Erden. Sie sind in Wasser leicht löslich, jedoch etwas schwieriger als das Natronsalz. Aus concentrirten Lösungen erhält man beide als krystallinische sandige Pulver.

Wird das Baryumsalz durch Schwefelsäure zersetzt, so erhält man die in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht lösliche freie Säure.

Aus concentrirten wässerigen Lösungen scheidet sie sich als krystallinisches Pulver aus. Sie ist an der Luft sehr beständig und nicht zerfliesslich.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Dioxynaphtalinsulfosäure ($OH : OH : SO_3H = \alpha_1 : \beta_4 : \alpha_2$), darin bestehend, dass man die α-Oxynaphtoëdisulfosäure ($OH : COOH : SO_3H : SO_3H = \alpha_1 : \beta_1 : \alpha_2 : \beta_4$) mit Alkalien bei 230 bis 290^0 schmilzt.

Nr. 82422. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure.

Kalle und Co. in Biebrich am Rhein.

Vom 1. Februar 1894 ab.

Die Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure durch Schmelzen der α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure mit Aetzalkalien verläuft nicht in glatter Weise.

Es hat sich nun gezeigt, dass die in der Patentschrift Nr. 82563 beschriebene α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure in der Natronschmelze glatt in die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure übergeht.

Das in kaltem Wasser nur sehr wenig lösliche Natriumsalz krystallisirt in weissen breiten Nadeln. Die wässerige Lösung fluorescirt schwach blau und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Beispiel: 10 kg α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure werden in 25 kg Natronlauge von 50 proc. $NaOH$ eingetragen und so lange auf 170 bis 210^0 erhitzt, bis die dünnflüssige Schmelze teigförmig geworden ist. Man löst die Schmelze in Wasser und säuert mit Salzsäure an. Das dioxynaphtalinmonosulfosaure Natrium fällt bereits in der Wärme aus und ist beim Erkalten vollständig abgeschieden. Beim Arbeiten in geschlossenen Gefässen erhitzt man während vier Stunden auf 160 bis 200^0.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure durch Verschmelzen der α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure des Patents Nr. 82563 mit Aetzalkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen bei 160 bis 220^0.

Nr. 82563. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure.

Kalle und Co. in Biebrich am Rhein.

Vom 29. November 1893 ab.

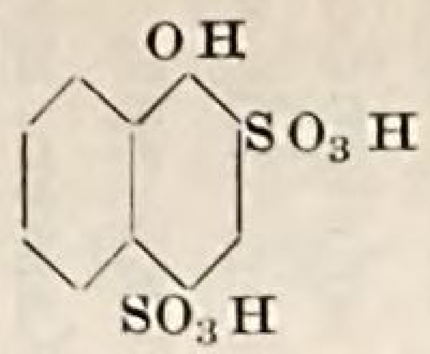
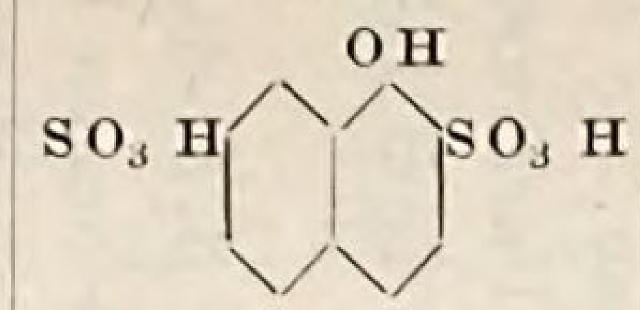
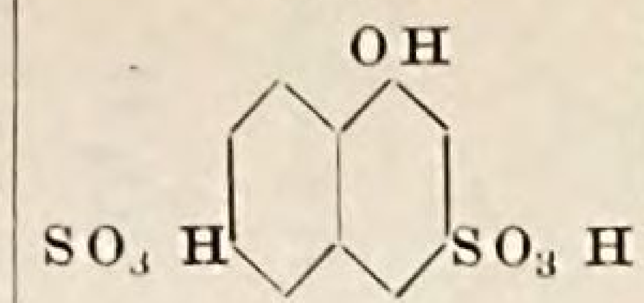
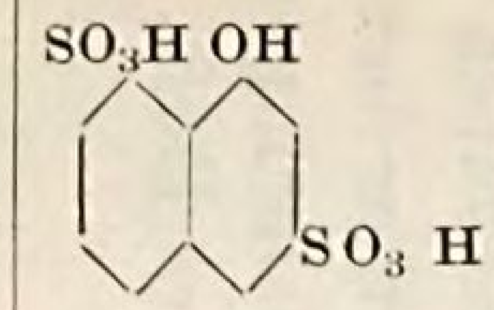
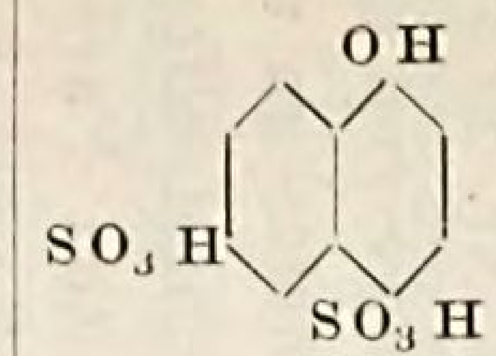
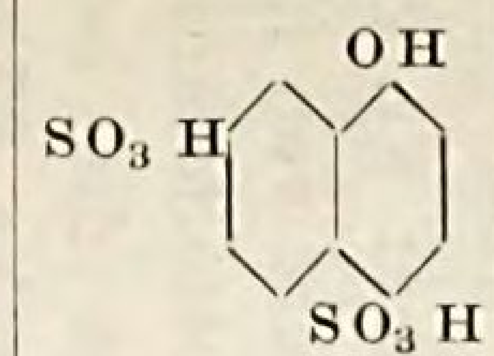
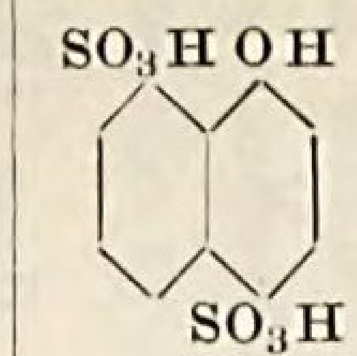
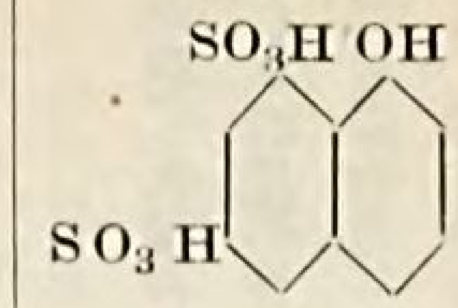
Nach dem Patent Nr. 71495 wird die aus der Naphtalintrisulfosäure des Patents Nr. 38281 erhaltene α-Naphtylamintrisulfosäure durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in die entsprechende α-Naphtoltrisulfosäure übergeführt. Wird dagegen die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure derselben Behandlung unterworfen oder noch besser mit verdünnten Säuren unter Druck erhitzt, so entsteht eine α-Naphtoldisulfosäure. Diese hat sich als identisch mit derjenigen Säure erwiesen, die gebildet wird, wenn die Diazoverbindung der im Patent Nr. 75084 beschriebenen α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure durch kochendes Wasser zersetzt wird. Somit ist ihre Constitution festgestellt.

Zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure wird die $\alpha_1\alpha_3$-Naphtalindisulfosäure durch Behandeln mit starker rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur in eine Trisulfosäure umgewandelt, diese nitrirt und die erhaltene Nitrosäure reducirt. Ihre Constitution ist dadurch bestimmt, dass sie eine von der $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsulton-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure verschiedene Naphtsultondisulfosäure liefert und dass die Naphtalintrisulfosäure glatt in das Sulfonylchlorid vom Schmelzpunkt 145 bis 146^0 und in das γ-Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 103^0 übergeführt werden kann.

Zur Darstellung der α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure werden z. B. 10 kg saures Natronsalz der α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit 50 Liter Wasser und 4 kg Salzsäure von 18 Proc. während sechs bis acht Stunden auf 160 bis 220^0 erhitzt. Wird dagegen ohne Salzsäure operirt, so ist ein etwa zehnstündiges Erhitzen erforderlich. Aus der erhaltenen Lösung wird das saure Natronsalz der α-Naphtoldisulfosäure durch Kochsalz abgeschieden. Es wird durch Umkrystallisiren aus Kochsalzlösung, 50 proc. Essigsäure oder 75 proc. Sprit in derben, kurzen Nadeln erhalten. Mit Tetrazoverbindungen combinirt, giebt es werthvolle violette bis blaue Farbstoffe.

Die Verschiedenheit der neuen Säure gegenüber den bisher bekannten ergiebt sich aus nebenstehender Tabelle.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure, darin bestehend, dass man die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder deren Salze mit Wasser allein oder unter Zusatz von verdünnten Säuren unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt.

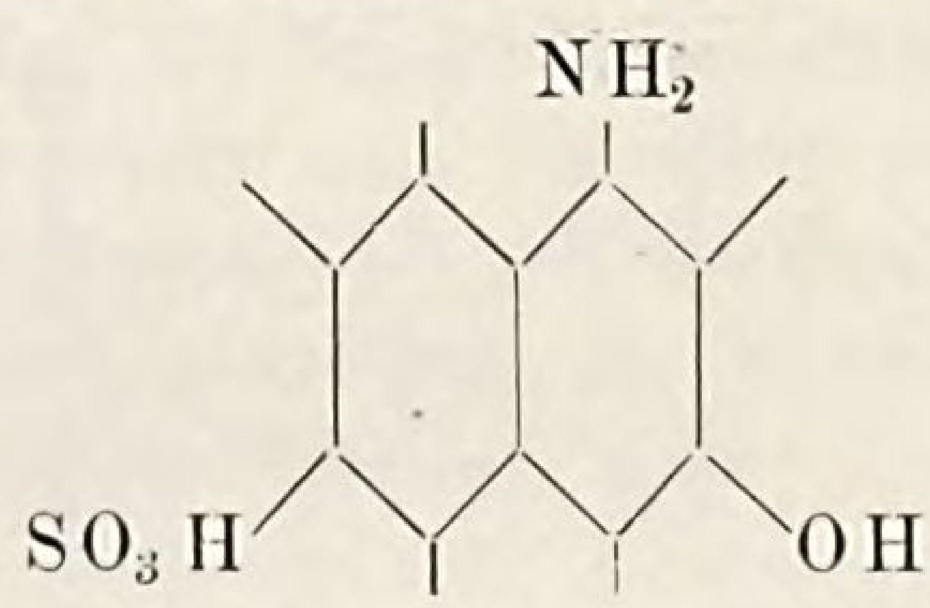
Verhalten der Naphtoldisulfosäure gegen:	$\alpha_1\beta_1\alpha_2$  Ber. 22, 999	$\alpha_1\beta_1\beta_4$  Patente Nr. 20716 und 32291, Ber. 22, 996	$\alpha_1\beta_2\beta_3$  Patent Nr. 38281	$\alpha_1\beta_2\alpha_4$  Patent Nr. 45776, Ber. 22, 3330	$\alpha_1\alpha_2\beta_3$  Patent Nr. 41957	$\alpha_1\alpha_2\beta_4$  Patente Nr. 41957 und 74744	$\alpha_1\alpha_2\alpha_4$  Patent Nr. 40571 Ber. 22, 3090	$\alpha_1\beta_3\alpha_4$ 
Diazoverbindungen	Keine Azofarbstoffe	Säureempfindliche Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	—	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säureempfindliche Azofarbstoffe
Salpetrige Säure	Keine Nitrosoverbindung	Nitrosoverbindung	—	—	—	Nitrosoverbindung	—	Nitrosoverbindung
Salpetersäure	Glatt Dinitronaphtol	Geringe Mengen Naphtolgelb S. Englisches Patent Nr. 11318, A. D. 1887	—	Kein Farbstoff	Gelber, durch KOH fällbarer Farbstoff	Naphtolgelb S	Brillantgelb	Kein Farbstoff
Eisenchlorid	—	—	Blaue Färbung	Tiefblaue Färbung	—	Blaue Färbung	Blaue Färbung	Vorübergehend grüne Färbung.

Nr. 82676. Cl. 12. Verfahren zur Trennung zweier aus α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure erhältlichen Amidonaphtolsulfosäuren.

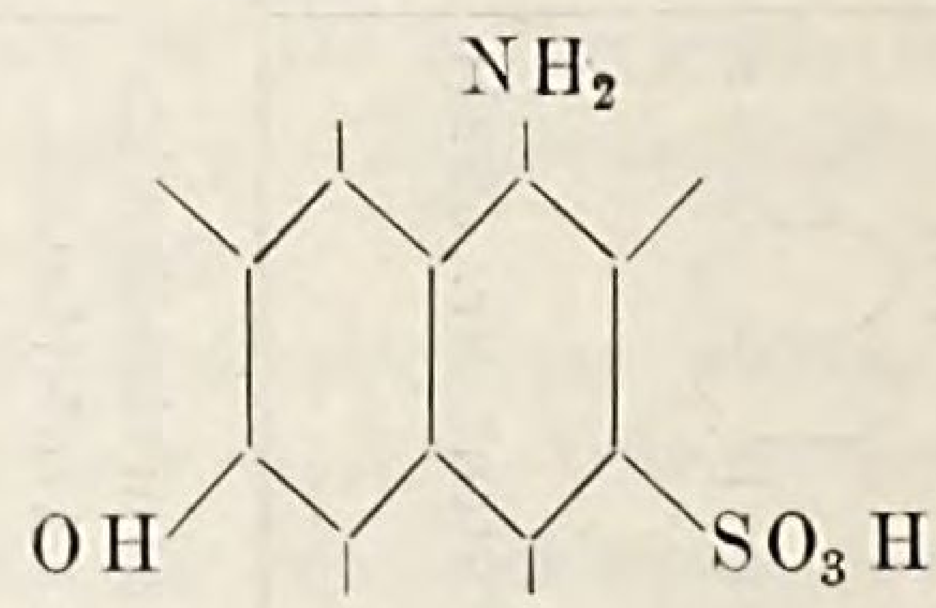
Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 4. Februar 1894 ab.

In der Patentschrift Nr. 58352 ist beschrieben, dass aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure, die nach dem Patent Nr. 27346 durch Nitriren und Reduciren der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz erhalten wird, eine werthvolle Amidonaphtolsulfosäure (B) dargestellt werden kann. Es lag damals nahe, auch die isomere α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, die nach dem Patent Nr. 27346 in analoger Weise aus der sogenannten α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz entsteht, auf ihr Verhalten in der Alkalischmelze zu untersuchen. Die Versuche führten auch zu einer Amidonaphtolsulfosäure. Jedoch waren die Eigenschaften der daraus dargestellten Farbstoffe nicht derart, dass eine gewerbliche Verwerthung derselben aussichtsvoll erschien. Ein wiederholtes Studium der Reaction hat nunmehr ergeben, dass entgegen den bisher gemachten Erfahrungen die Natronschmelze im vorliegenden Falle nicht einheitlich verläuft, dass vielmehr die beiden Säuren



und



nebeneinander entstehen. Trennt man die beiden Säuren, so liefert jede für sich brauchbare und zum Theil sehr werthvolle Farbstoffe.

Die Darstellung und Trennung der Säuren geschieht zum Beispiel in folgender Weise:

100 kg des sauren Natronsalzes der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden in einem eisernen, mit Rückflusskühler versehenen Rührkessel mit 400 kg einer 75 proc. Kalilauge so lange in schwachem Sieden erhalten, bis eine vollkommen klare Lösung entstanden ist. Man verdünnt alsdann mit Wasser und fällt durch Uebersättigen mit Salzsäure die beiden entstandenen Amidonaphtolsulfosäuren aus.

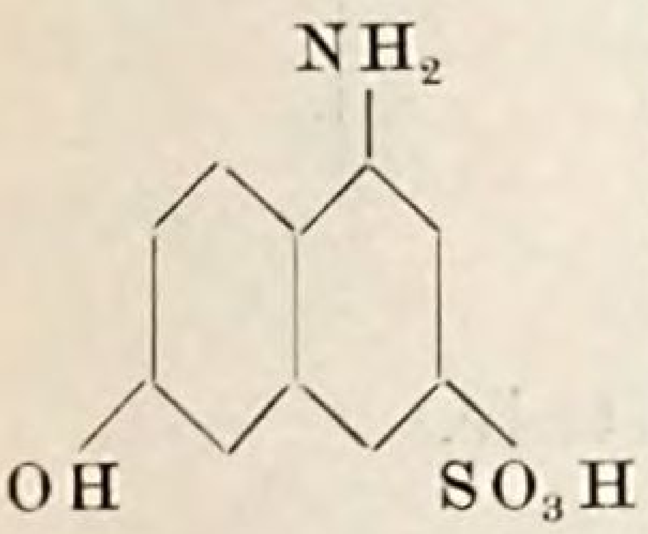
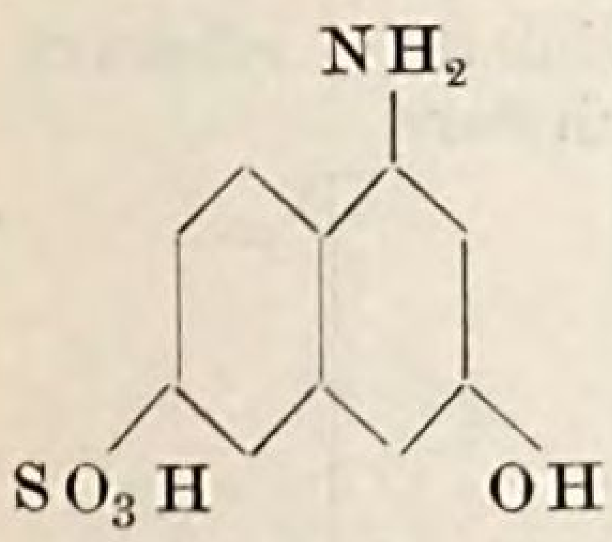
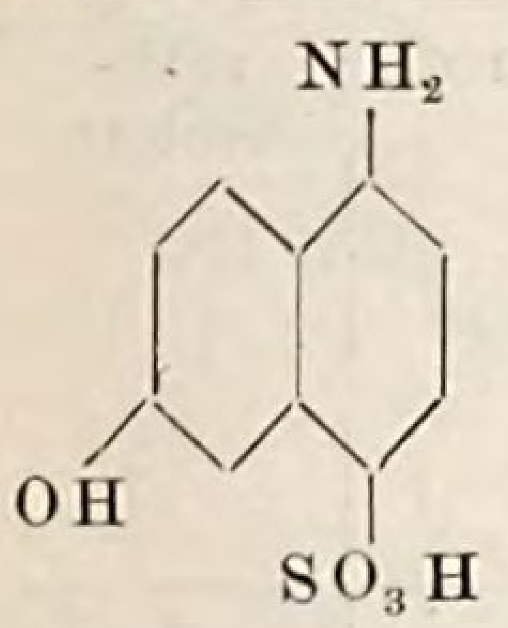
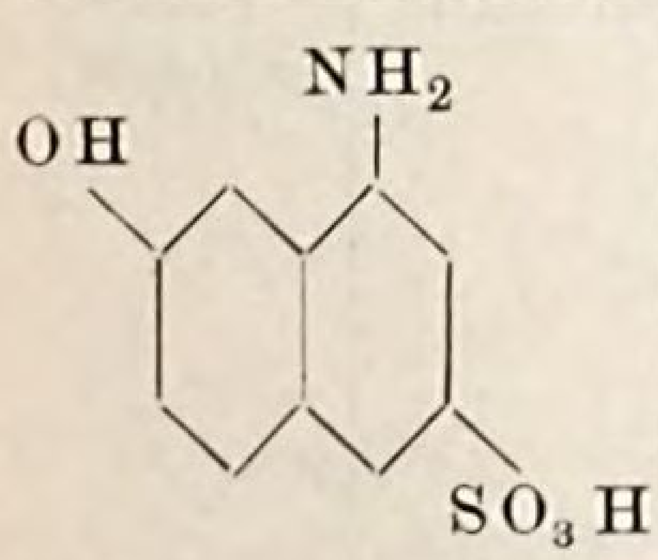
30 kg des Säuregemisches werden in 200 Liter Wasser mit der erforderlichen Menge Soda gelöst und 20 kg Kochsalz zur Lösung hinzugegeben. Nach kurzem Stehen krystallisirt das Natronsalz der $\alpha_1\beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure aus. Es wird abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser vollkommen rein gewonnen. Im

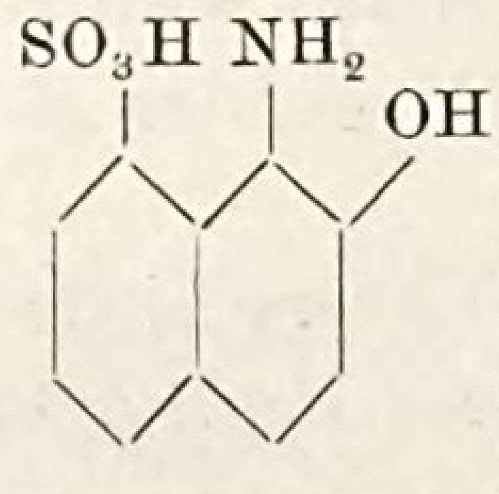
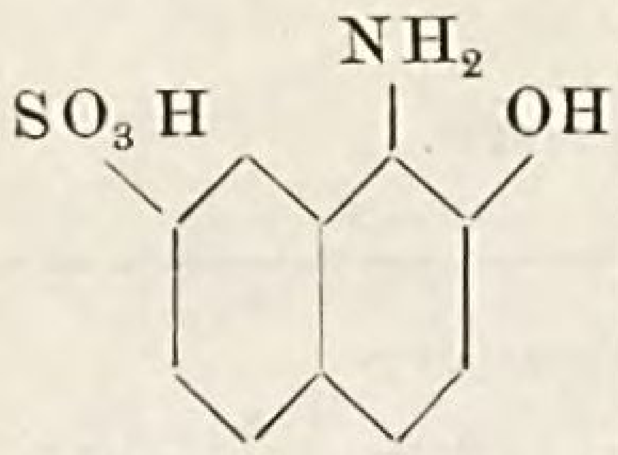
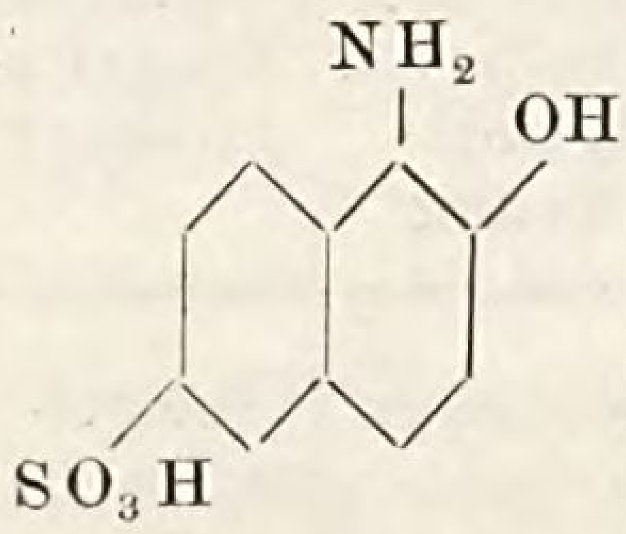
Filtrat bleibt das leichter lösliche Natronsalz der $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure, das durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kochsalz ausgefällt werden kann.

Vollständiger gelingt die Abscheidung durch Ansäuern mit Salzsäure, da die freie $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. Das Mengenverhältniss zwischen den beiden Isomeren wechselt je nach den Schmelzbedingungen, jedoch wird regelmässig die $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure in überwiegender Menge erhalten.

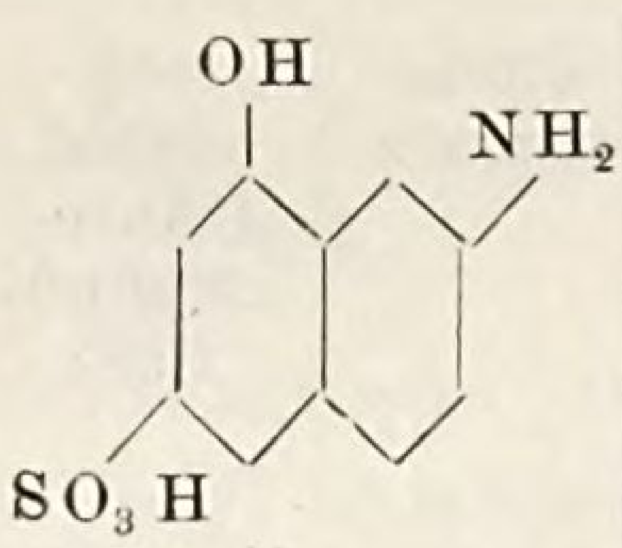
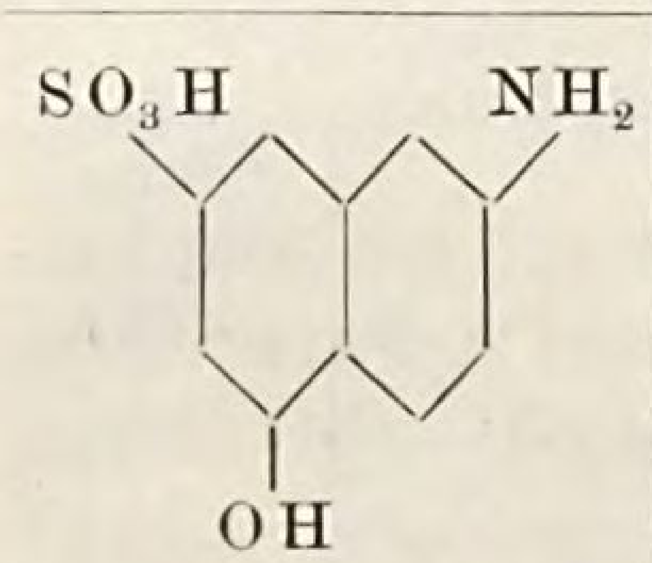
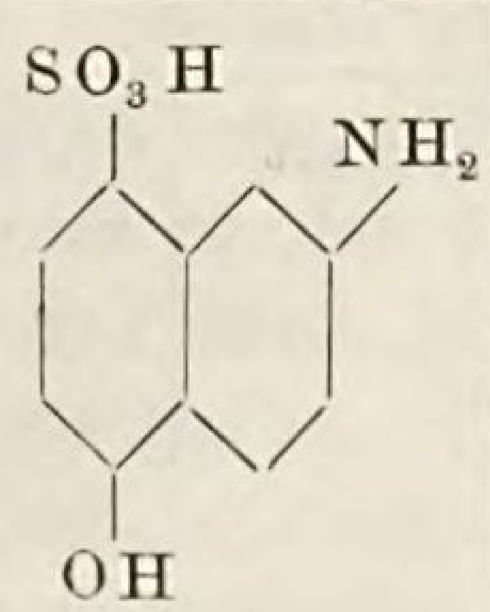
Die charakteristischen Eigenschaften und die Unterschiede der beiden Säuren von den bekannten Isomeren ergeben sich aus folgender Tabelle:

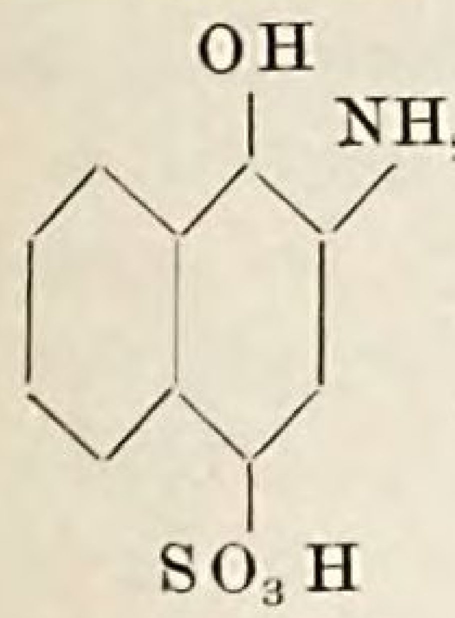
I. Sulfosäuren der α-Amido-β-naphtole.

Constitution	Herstellungsart	Freie Säure	Diazoverbindung	Diazoverbindung giebt mit alkalischer R-Salzlösung	Alkalisch gebildeter Benzidinfarbstoff
	Durch Verschmelzen von α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure nach vorliegender Patentschrift	ziemlich schwer löslich	gelb, schwer löslich	bordeaux	violettschwarz
		schwer löslich	gelb, leicht löslich, durch Kochsalz nicht fällbar	violettschwarz	rothviolett (säureempfindlich)
	Aus α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure in der Alkalischmelze. Patent Nr. 68232	schwer löslich	gelb, schwer löslich	bordeaux	roth (säureempfindlich)
	Aus α_1-Naphtylamin-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure in der Alkalischmelze. Patent Nr. 58352	ziemlich schwer löslich	gelb, schwer löslich	violett	blauschwarz

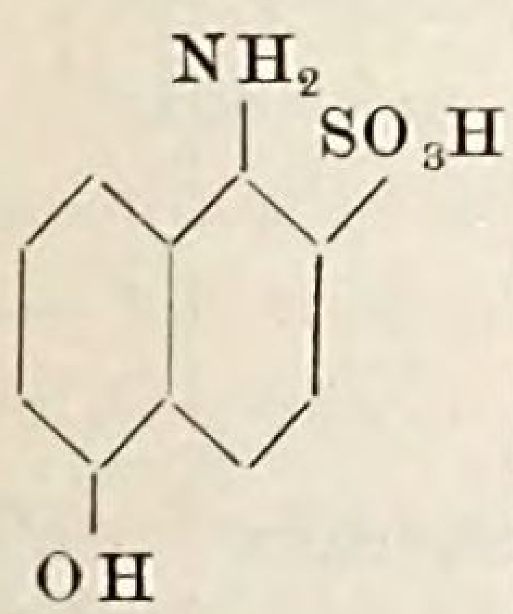
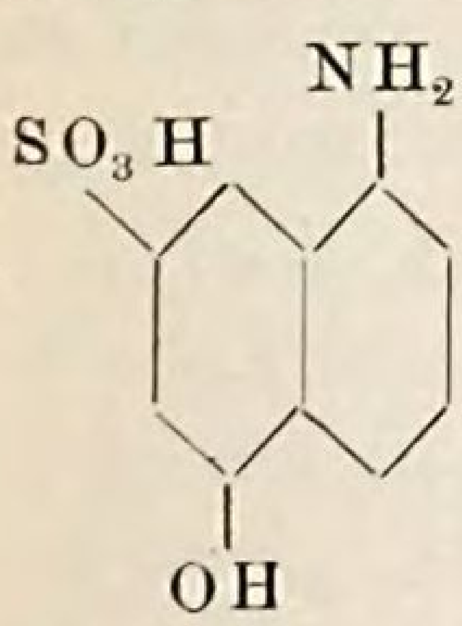
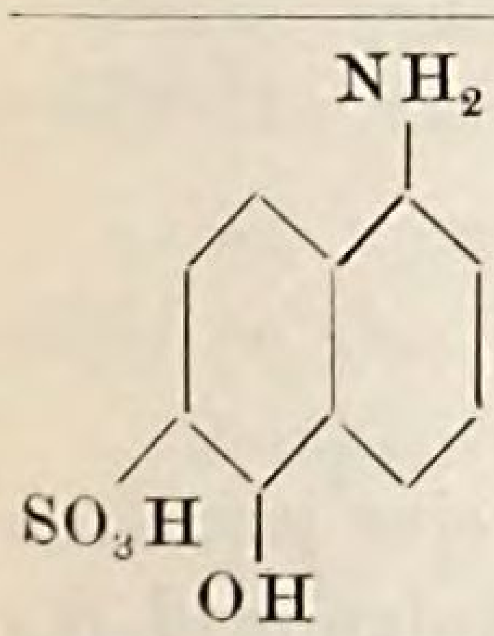
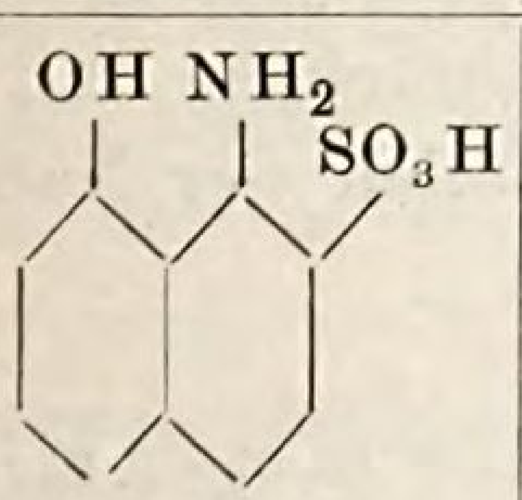
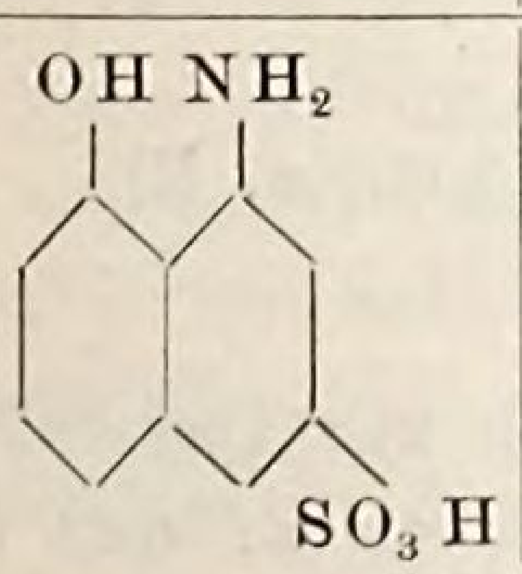
Constitution	Herstellungsart	Freie Säure	Diazoverbindung	Diazoverbindung giebt mit alkalischer R-Salzlösung	Alkalisch gebildeter Benzidinfarbstoff
	Aus Azoderivaten der $\beta_1 \alpha_4$-Naphtolsulfosäure. Witt, Ber. 21	sehr schwer löslich	keine Diazoverbindung		kein Farbstoff
	Aus Azoderivaten der $\beta_1 \beta_4$-Naphtolsulfosäure. Witt, Ber. 21	schwer löslich	keine Diazoverbindung		kein Farbstoff
	Aus Azoderivaten der $\beta_1 \beta_3$-Naphtolsulfosäure. Witt, Ber. 21	schwer löslich	keine Diazoverbindung		kein Farbstoff.

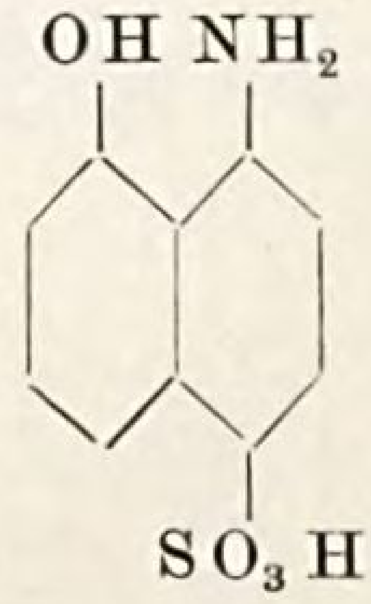
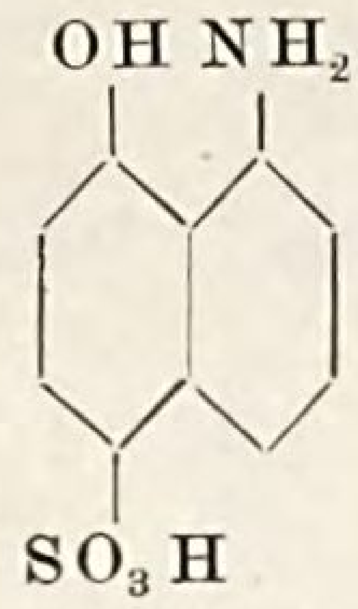
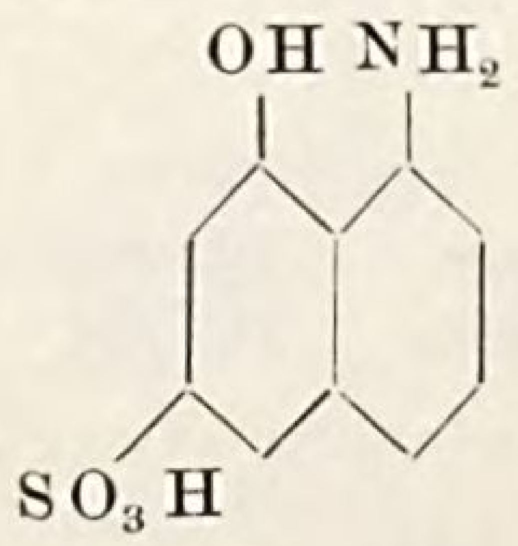
II. Sulfosäuren der β-Amido-α-naphtole.

	Aus β-Naphtylamin-γ-disulfosäure in der Alkalischmelze. Patent Nr. 53076	ziemlich schwer löslich	hellgelb, schwer löslich	violettschwarz	schwarz
	Aus β_1-Naphtylamin-$\alpha_3 \beta_4$-disulfosäure in der Alkalischmelze. Engl. Patent 2614/1893	schwer löslich	hellgelbe Nädelchen	violettroth	rothviolett
	Durch Erhitzen von $\beta_1 \alpha_3$-Dioxynaphtalin-α_4-sulfosäure mit NH_3. Patent Nr. 70285	ziemlich schwer löslich	gelb, schwer löslich	bordeaux	rothviolett

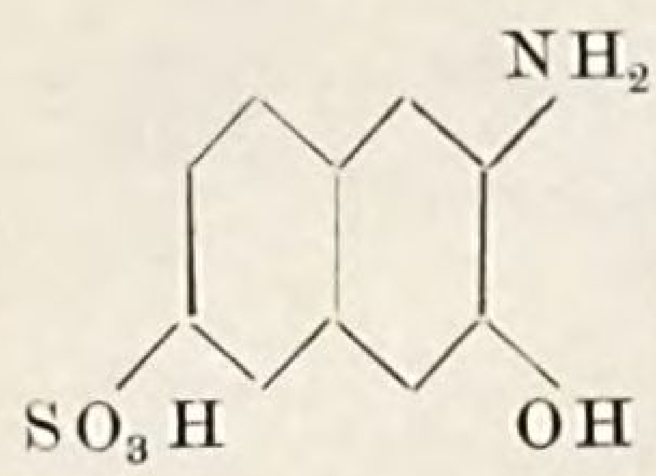
Constitution	Herstellungsart	Freie Säure	Diazoverbindung	Diazoverbindung giebt mit alkalischer R-Salzlösung	Alkalisch gebildeter Benzidinfarbstoff
	Aus Azoderivaten der $\alpha_1\alpha_3$-Naphtolsulfosäure. Witt, Ber. 24	ziemlich schwer löslich	keine Diazoverbindung		kein Farbstoff.

III. Sulfosäuren der α-Amido-α-naphtole.

Constitution	Herstellungsart	Freie Säure	Diazoverbindung	Diazoverbindung giebt mit alkalischer R-Salzlösung	Alkalisch gebildeter Benzidinfarbstoff
	Aus α_1-Naphtylamin-$\beta_1\alpha_3$-disulfosäure in der Alkalischmelze. Franz. Patent Nr. 205190 vom 22. April 1890	schwer löslich	gelb, schwer löslich	bordeaux	blau
	Aus α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure in der Alkalischmelze. Patent Nr. 73276	ziemlich schwer löslich	tief orangegelbe Nädelchen, schwer löslich	braunviolett	blauviolett
	Durch Sulfiren von $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol. Patent Nr. 68564	schwer löslich	intensiv grüngelbe Lösung	kein Farbstoff	blau
	Durch Abspaltung einer Sulfogruppe aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure. Patent Nr. 75710	schwer lösliche Prismen	dunkelbraun, schwer löslich	schwarz	blauschwarz
	Aus α-Naphtylamindisulfosäure E in der Alkalischmelze	schwer lösliche Prismen	orangegelb, schwer löslich	dunkelblau	violettschwarz

Constitution	Herstellungsart	Freie Säure	Diazoverbindung	Diazoverbindung giebt mit alkalischer R-Salzlösung	Alkalisch gebildeter Benzidinfarbstoff
	Aus α-Naphtylamindisulfosäure S in der Alkalischmelze. Patent Nr. 63074	schwer lösliche Nadeln	orange, schwer löslich	blauroth	blau
	Aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure und Mineralsäuren. Patent Nr. 73607	schwer lösliche Nadeln	braungelb, leicht löslich, nicht ausfällbar	violettbraun	blauschwarz
	Aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure und Mineralsäuren. Patent Nr. 67062	schwer lösliche Nadeln	hellgelb, schwer löslich	bordeaux	violettschwarz.

IV. Sulfosäure des β-Amido-β-naphtols.

	Aus β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in der Alkalischmelze. Patent Nr. 53076	schwer löslich	rothorange	bordeaux	rothviolett.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung zweier isomeren Amidonaphtolsulfosäuren, darin bestehend, dass α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Aetzalkalien bei 180 bis 220° verschmolzen und das hierbei entstandene Gemisch durch fractionirtes Ausfällen der Natronsalze mit Kochsalz in die beiden Säuren zerlegt wird.

Nr. 82900. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 1. Juni 1894 ab.

In der Patentschrift Nr. 62289 ist ein Verfahren zur Darstellung einer Amidonaphtolmonosulfosäure beschrieben, welches in der Ein-

wirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das $\alpha_1\alpha_4$- (1 · 8) Amidonaphtol besteht; diese Säure ist nach ihren Eigenschaften als $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure zu bezeichnen.

Es hat sich gezeigt, dass eine neue isomere Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols entsteht, wenn dasselbe mit einer etwa 75 proc. Schwefelsäure auf 130 bis 160° C. erhitzt wird. Zum ersten Mal führt somit hier bei der Sulfurirung eines Naphtalinderivats die Anwendung einer weit unter die gewohnte Grenze hinaus verdünnten Schwefelsäure zu einem von dem bei Verwendung von concentrirter Schwefelsäure erzielten gänzlich abweichenden Resultat. Die neue Säure unterscheidet sich von der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure, welche nach dem Verfahren des Patents Nr. 62289 entsteht, dadurch, dass sie beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Kalk ein nahezu unlösliches Kalksalz bildet, während die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure in ein unter gleichen Bedingungen leicht lösliches Kalksalz übergeht.

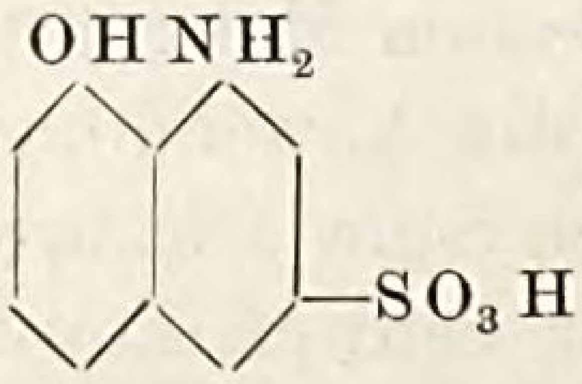
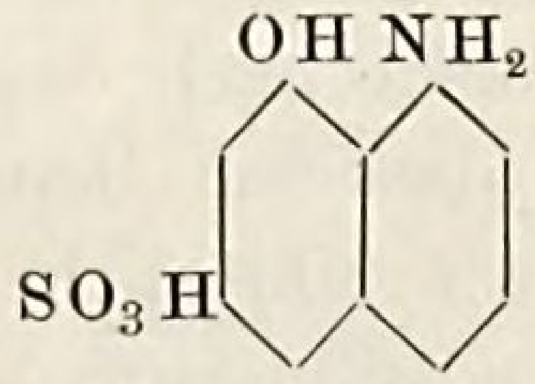
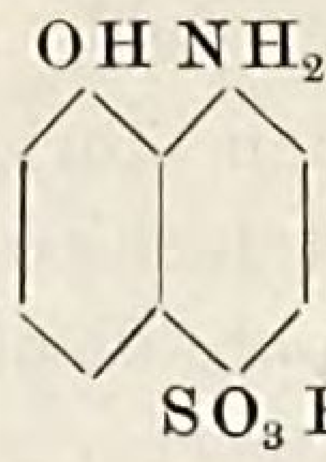
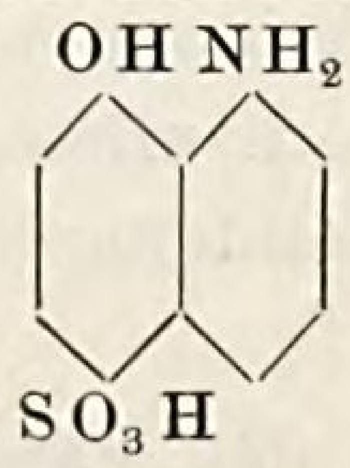
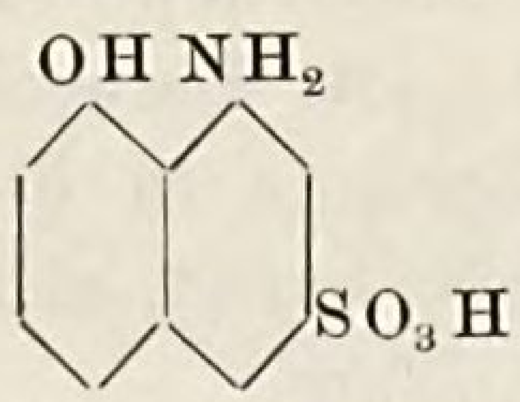
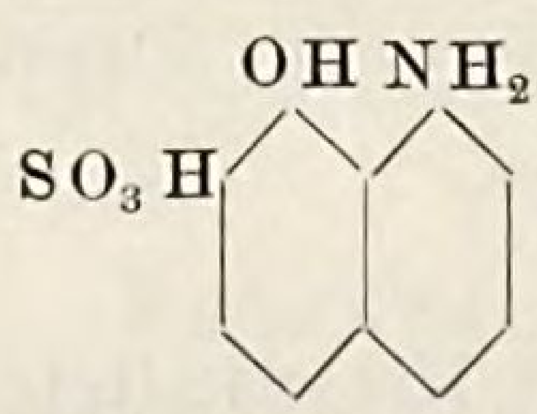
Durch ihre Eigenschaften ist die neue Säure von den übrigen Monosulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols sehr wesentlich unterschieden; da sie bei weiterer Einwirkung in dieselbe $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure übergeht, welche durch gesteigerte Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol oder die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure entsteht und als $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_4\alpha_3$-disulfosäure zu bezeichnen ist, so liegt in der neuen Säure die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure vor.

Dass die aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure des Patents Nr. 62289 durch weiteres Sulfuriren entstehende $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure die angegebene Constitution besitzt, ist dadurch erwiesen, dass dieselbe nach Einführung der Benzoylgruppe in die Amidogruppe mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe mehr liefert, also ganz das Verhalten zeigt wie die α_1-Naphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfosäure.

Die umstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Eigenschaften der Monosulfosäuren des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols.

Beispiel für die Darstellung der neuen Säure:

10 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfat werden in ein auf 15° erkaltetes Gemisch von 30 kg Schwefelsäure von 67° B. und 10 kg Wasser verrührt. Darauf wird auf 130 bis 160° erhitzt, wobei die neue Sulfosäure sich in krystallisirter Form abscheidet. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis im Filtrat einer durch Kochen mit Kreide und Wasser neutralisirten Probe beim Versetzen mit Salzsäure nur noch eine geringe Fällung entsteht. Die Hauptmenge wird, sobald die Probe ergiebt, dass eine Abnahme an dieser aus dem Filtrat fällbaren Säure nicht mehr stattfindet, mit Wasser verdünnt; die abgeschiedene Säure wird durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Schwefelsäure befreit und getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann man dieselbe durch Kochen mit Kreide in das Kalksalz überführen und nach dem Entfernen der

Constitution	Darstellungsart	Diazoverbindung	Säure-Combination mit p-Nitrodiazobenzol löst sich in Soda	Die Diazoverbindung giebt mit R-Salz
	aus α-Naphtylaminsulfosäure ε in der Natronschmelze	orangegelb, schwer löslich	blau	—
	aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure mit Mineralsäure Cassella (Patent Nr. 70780)	hellgelb, schwer löslich	reingrün	—
	aus α-Naphtylamindisulfosäure S in der Natronschmelze	orange, schwer löslich	blau	—
	aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol und concentrirter Schwefelsäure (Patent Nr. 62289), aus $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylendiamin-α_3-sulfosäure beim Erhitzen mit Mineralsäure (Patent Nr. 73607)	hellgelb, leicht löslich	blau	—
	aus Amidonaphtoldisulfosäure OH : NH_2 : SO_3H : SO_3H : $\alpha_4\alpha_1\beta_1\alpha_2$ beim Erhitzen mit Mineralsäure (Patent Nr. 75710)	—	—	schwarz
	aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol und verdünnter Schwefelsäure, neue Säure	—	nicht löslich in Soda; grünblauer Niederschlag	bordeaux.

Mutterlauge aus dem auf dem Filter bleibenden Rückstand durch Salzsäure abscheiden.

P a t e n t a n s p r u c h: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure, darin bestehend, dass man das $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol mit verdünnter Schwefelsäure auf 120 bis 160° C. erhitzt, bis im Filtrat einer durch Kochen mit Kreide und Wasser neutralisirten Probe beim Versetzen mit Salzsäure nur noch eine geringe Fällung entsteht.

Nr. 83146. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure.

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 7. Januar 1894 ab.

Aus der $\alpha_1\alpha_3$-Naphtalindisulfosäure erhält man durch Sulfiren bei niedriger Temperatur mit starker rauchender Schwefelsäure eine Trisulfosäure, die durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren in die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure übergeht. Wird diese mit ganz verdünnten Säuren oder Wasser allein entsprechend dem Verfahren des Patents Nr. 82563 auf höhere Temperatur erhitzt, so geht sie in die α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure über. Es findet also Abspaltung einer Sulfogruppe und gleichzeitiger Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl statt. Letzteres wird vermieden, wenn stärkere bezw. nur mässig verdünnte Säuren, z. B. Schwefelsäure von 50 bis 60° B., zur Verwendung kommen. In diesem Fall wird bloss die α_2-Sulfogruppe abgespalten und die peri-Naphtylamindisulfosäure gebildet, welche in der Patentschrift Nr. 75084 beschrieben ist. Die Diazoverbindung ist farblos und wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in die peri-Naphtoldisulfosäure des Patents Nr. 83146 übergeführt.

Beispiel: 10 kg α_1-naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosaures Natrium werden mit 50 kg Schwefelsäure von 75 Proc. vier bis sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die noch warme Reactionsmasse wird in 120 Liter Wasser gegossen. Nach längerem Stehen scheidet sich die α-Naphtylamindisulfosäure ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtylamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure, darin bestehend, dass man die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit mässig concentrirter Schwefelsäure kocht.

Nr. 83965. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure.

Baseler chemische Fabrik Bindschedler in Basel.

Zusatz zum Patent Nr. 81938 vom 25. November 1893. — Vom 3. März 1895 ab.

In der Patentschrift Nr. 81938 ist gezeigt, dass durch Verschmelzen der α-Oxynaphtoëdisulfosäure des Patents Nr. 56328 mit Alkalien die $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure erhalten wird. In reinerem Zustande kann diese Dioxynaphtalinsulfosäure dargestellt werden, wenn man die bei dem genannten Verfahren intermediär entstehende $\alpha_1\beta_4$-Dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfosäure mit verdünnten Alkalien unter Druck erhitzt.

Beispiel: 50 kg $\alpha_1\beta_4$-dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfosaures Natron werden im Autoclaven mit 500 Liter Wasser und 100 kg einer 30 proc.

Natronlauge circa sechs bis acht Stunden auf 140 bis 160° erhitzt. Alsdann säuert man die Reactionsmasse mit Salzsäure an, filtrirt nach dem Erkalten, neutralisirt mit Soda, kocht mit Thierkohle und filtrirt.

Die Lösung enthält das Natronsalz der neuen Dioxynaphtalinsulfosäure und giebt zum Unterschied zur Ausgangssäure mit Tetrazodianisol ein in Sodalösung unlösliches Zwischenproduct.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure, darin bestehend, dass man die bei der Alkalischmelze der α-Oxynaphtoëdisulfosäure des Patents Nr. 56328 zunächst entstehende $\alpha_1\beta_4$-Dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfosäure mit verdünnten Alkalien erhitzt, anstatt gemäss dem Verfahren des Patents Nr. 81938 mit Alkalien zu verschmelzen.

Nr. 84140. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer Naphtsultamtrisulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 79566 vom 19. Februar 1893.

Vom 7. August 1894 ab.

Verwendet man in dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren an Stelle der daselbst genannten α-Naphtylaminsulfosäuren, welche in der Peristellung zur Amidogruppe eine Sulfogruppe enthalten, die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure, die aus Naphtalin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure durch Nitriren und Reduciren erhalten werden kann, so gelangt man in ganz analoger Weise zu einem Derivate des Naphtsultams, und zwar, indem zugleich noch eine weitere Sulfogruppe eintritt, zu einer neuen Naphtsultamtrisulfosäure.

Beispiel: α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure (in Form des sauren Natriumsalzes) wird in 6 Thle. rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und das Ganze in einem geeigneten Gefäss im Oelbade auf 80 bis 90° (Temperatur im Oel) so lange erwärmt, bis eine Probe kein Natriumnitrit mehr aufzunehmen vermag. Die Sulfirungsmasse erstarrt dabei zu einem grauen Krystallbrei. Sie wird nun in üblicher Weise verarbeitet, d. h. in Wasser gegossen, die erhaltene Lösung gekalkt, die Calciumsalzlösung filtrirt und mit Soda versetzt und die resultirende Natriumsalzlösung eingeengt, bis eine herausgenommene Probe beim Ansäuern zu einem Krystallbrei erstarrt. Es wird dann die ganze Lösung angesäuert und das ausfallende saure Natriumsalz der Sultamsulfosäure auf einem Filter gesammelt.

Dieses Salz bildet in Wasser leicht lösliche feine Nädelchen, die in Salzsäure schwer löslich sind. Die Lösungen in Wasser und noch mehr die in wässerigen Alkalien sind wie die aller Sultamsulfosäuren intensiv gelb gefärbt und zeigen eine starke grüne Fluorescenz. Die Gelbfärbung verschwindet bei Ueberschuss von Mineralsäure. Das neutrale

Natriumsalz ist äusserst leicht löslich und wird aus seinen Lösungen durch Alkohol zunächst als dunkelgelbes Oel gefällt, welches beim Stehen zu Krystallen erstarrt, die wohlausgebildeten Parallelogrammen gleichen. Auch das saure und das neutrale Baryumsalz sind leicht löslich. Letzteres erhält man als citrongelbes Krystallpulver. Die Säure ist indifferent gegen salpetrige Säure. Mit diazotirter Sulfanilsäure combinirt sie sich langsam zu einem orangerothen Farbstoff.

Dieselbe Säure entsteht auch, wenn man in obigem Beispiel Säure von anderer Concentration verwendet, z. B. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt u. s. w.

Dass wirklich eine Naphtsultamtrisulfosäure vorliegt, ergab die Analyse des neutralen Natriumsalzes. Dasselbe krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser, welche bei 110⁰ vollständig entweichen.

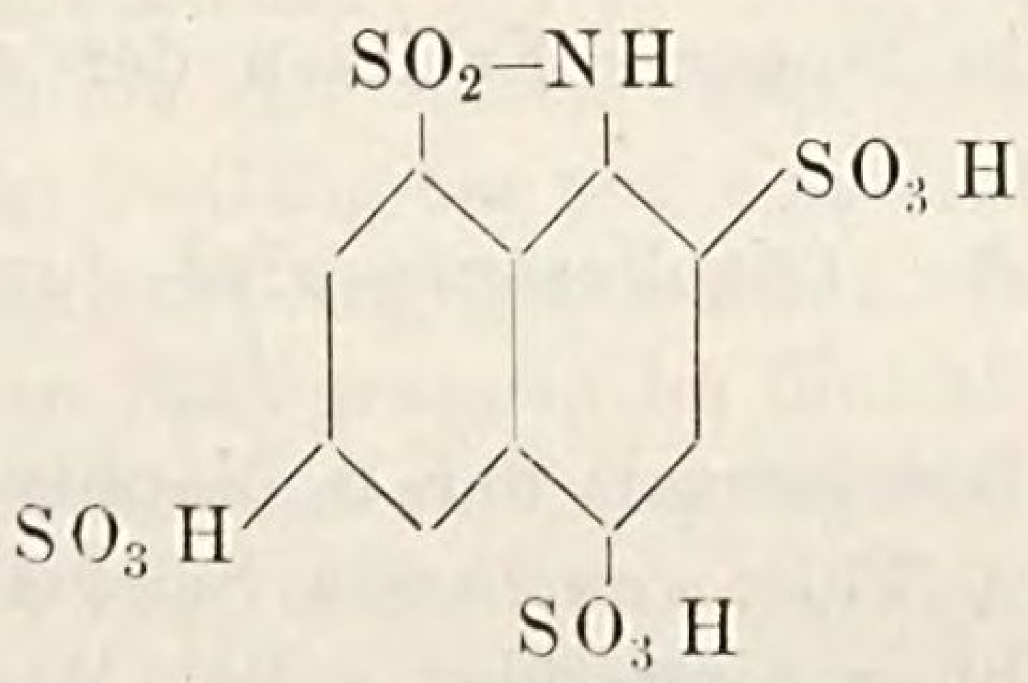
Es wurde gefunden für das bei	Na I	II
110⁰ getrocknete Salz	17,20 Proc.	17,24 Proc.,

während sich für

$$C_{10}H_3\left\{\begin{array}{l}N-Na\\ \mid\\ SO_2\\ (SO_3Na)_3\end{array}\right. \quad 17{,}26 \text{ Proc. Na}$$

berechnen.

Die neu eingetretene Sulfogruppe hat wohl unzweifelhaft die o-Stellung zur Amidogruppe besetzt, so dass der neuen Naphtsultamsulfosäure jedenfalls die Constitution



zukommt.

Sie kann zur Darstellung einer Amidonaphtoltrisulfosäure, sowie von Azofarbstoffen dienen.

Patentanspruch: Die Ausführung des durch das Hauptpatent Nr. 79566 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Naphtsultamsulfosäuren unter Verwendung von α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder deren Salzen.

Nr. 84139. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Naphtsultamsulfosäuren.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patent Nr. 79566 vom 19. Februar 1893. — Vom 3. Juli 1894 ab.

Im Hauptpatent wurde gezeigt, dass bei der Behandlung von peri-Naphtylaminsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatz-

mitteln Anhydridbildung zwischen den Perisubstituenten, vielfach auch noch eine weitere Sulfirung eintritt und dass so Säuren entstehen, die nicht mehr den Charakter von Amidosäuren besitzen und die als Naphtsultamsulfosäuren bezeichnet wurden.

Es bildet sich so nach den Angaben des Hauptpatents aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure eine $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsultamdisulfosäure, wenn man das Sulfirungsgemisch in der üblichen Weise aufarbeitet, das heisst die in Eiswasser gegossene Sulfirungsmasse aufkocht und kochend mit gelöschtem Kalk versetzt; Kochhitze wird zu diesem Zwecke in der Regel gewählt, um eine möglichst krystallinische Abscheidung des Gypses zu bewirken, der sich dann leicht von der Mutterlauge trennen lässt.

Bei einer näheren Untersuchung hat sich nun gezeigt, dass das erste Einwirkungsproduct von rauchender Schwefelsäure auf die α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure nicht die genannte Sultamdisulfosäure, sondern eine $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsultamtrisulfosäure vorstellt, die aber durch Kochen in saurer Lösung leicht die neu eingetretene Sulfogruppe wieder verliert und dabei in die im Hauptpatent beschriebene $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsultam-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure übergeht.

Aus diesem Grunde wurde auch nach dem Hauptpatent nur die letztgenannte Disulfosäure erhalten.

Aus dem Gesagten ergiebt sich nun weiter, dass man, wenn es sich darum handelt, die Naphtsultamtrisulfosäure zu isoliren, bei Verarbeitung der Sulfirungsmasse ein längeres Erhitzen der sauren Lösungen vermeiden muss.

Die Darstellung der Trisulfosäure wird durch folgendes Beispiel erläutert:

1 Thl. trockenes Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure wird in 5 bis 6 Thle. rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt allmählich eingerührt. Die Masse wird auf ca. 80^0 erwärmt und, sobald eine herausgenommene Probe nach Zusatz von Eis keine salpetrige Säure mehr aufzunehmen vermag, in Eiswasser gegossen. Die erhaltene saure Lösung wird unter Vermeidung längeren Erwärmens oder Kochens mit Kalkmilch versetzt, die Lösung des naphtsultamtrisulfosauren Calciums vom Gyps abgesaugt, das Calciumsalz mit Soda ins Natriumsalz verwandelt und die Lösung desselben eingedampft.

Die neue Säure zeigt im Allgemeinen ganz die Eigenschaften der im Hauptpatent beschriebenen Naphtsultamsulfosäuren.

Das intensiv gelb gefärbte neutrale Natriumsalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben kugelförmigen Massen. Bei Analyse dieses neutralen Salzes wurde gefunden:

H_2O : 11,90 und 11,94 Proc.

Na (in der wasserfreien Substanz) 16,92 und 16,92 Proc.

Berechnet für

$$C_{10}H_3\begin{cases} N-Na \\ SO_2 \\ (SO_3Na)_3 \end{cases} + 4\,H_2O.$$

H_2O : 11,90 Proc.

Na (in der wasserfreien Verbindung) 17,26 Proc.

Es ist in Wasser sehr leicht mit intensiv gelber Farbe löslich. Säuert man seine concentrirte Lösung mit Salzsäure an, so krystallisirt das saure Natriumsalz aus, das aus verdünntem Sprit in mikroskopischen, sternförmig gruppirten Nädelchen erhalten werden kann. Es enthält gleichfalls 4 Mol. Krystallwasser.

Seine Analyse ergab:

H_2O: 12,77 und 12,72 Proc.

Na: 13,16 und 13,09 Proc. (berechnet auf wasserfreie Substanz).

Berechnet für

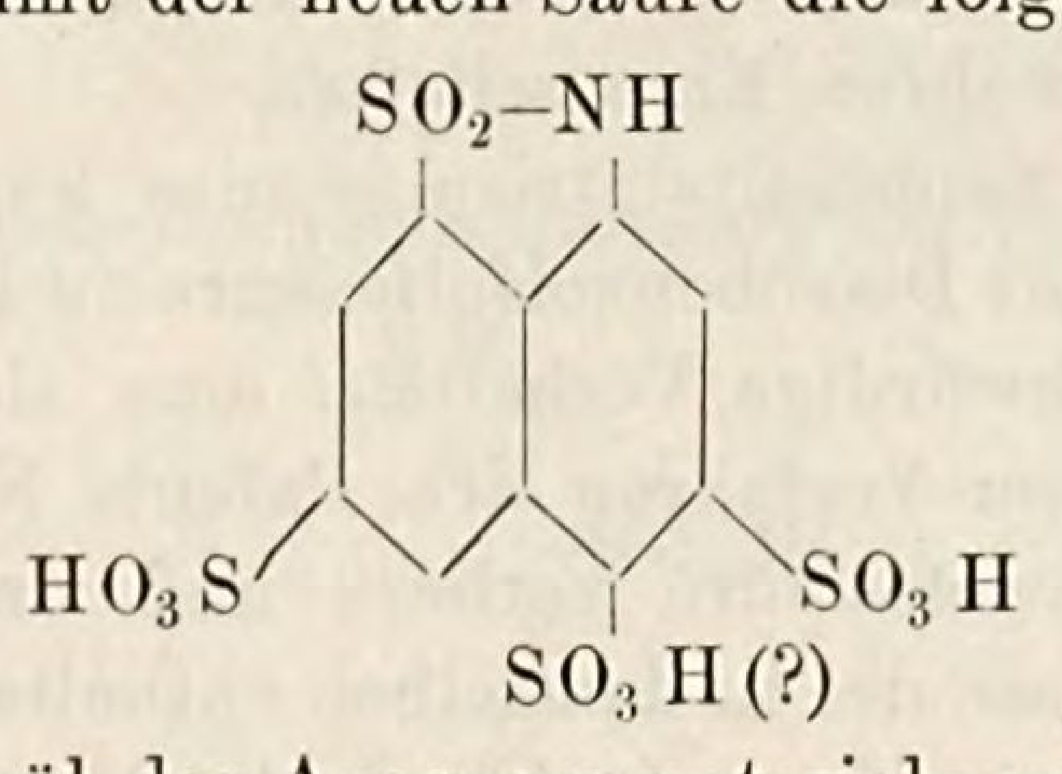
$$C_{10}H_3\begin{cases} NH \\ SO_2 \\ (SO_3Na)_3 \end{cases} + 4\,H_2O.$$

H_2O = 12,36 Proc. und Na = (in der wasserfreien Verbindung) 13,09 Proc.

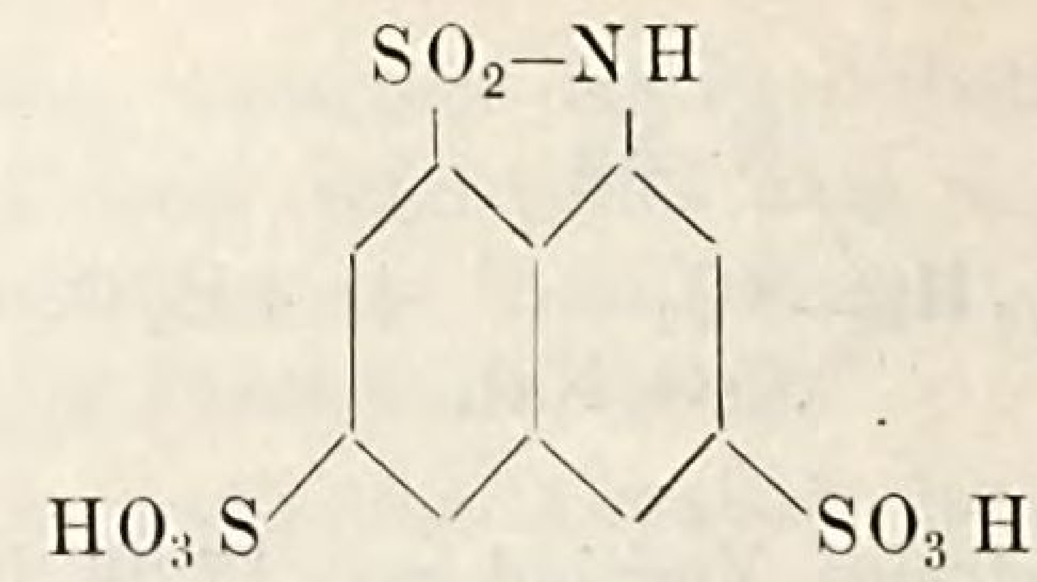
Es ist in Wasser mässig löslich. Charakteristisch für die Naphtsultamtrisulfosäure ist das neutrale Baryumsalz, das selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist.

Was die Constitution der neuen Säure anbelangt, so lassen sich darüber, d. h. über die Stellung der neu eingetretenen Sulfogruppe, vorläufig noch keine bestimmten Angaben machen. Da nur noch o-Stellungen zu bereits vorhandenen Sulfogruppen im Molecül der α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure vorhanden sind, liegt hier wiederum eine Ausnahme von der von Armstrong und Wynne aufgestellten Sulfirungsregel vor, der ohnedies eine allgemeine Bedeutung nicht zuzuerkennen ist (vergl. Dressel und Kothe, Ber. 27, 1193).

Vermuthlich kommt der neuen Säure die folgende Constitution zu:



Die in das Molecül des Ausgangsmaterials neu eingetretene Sulfogruppe ist sehr leicht abspaltbar. Kocht man z. B. das saure Natriumsalz der Naphtsultamtrisulfosäure mit 8 Thln. 10 proc. Salzsäure oder 20 proc. Schwefelsäure etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang, so enthält die Lösung nunmehr nur noch die $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsultam-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure



des Hauptpatents.

Handelt es sich um die Darstellung der letzteren Säure, so verfährt man — wie aus obigem hervorgeht — am zweckmässigsten in der Weise, dass man die Sulfirungsmasse direct verdünnt, bis man eine etwa 20 proc. Schwefelsäure hat und nun bis zum Verschwinden der Trisulfosäure kocht. Die Disulfosäure des Hauptpatents unterscheidet sich von der vorliegenden Trisulfosäure besonders durch ihr leicht lösliches neutrales Baryumsalz, so dass man etwa noch der Disulfosäure beigemengte geringe Mengen von Trisulfosäure leicht als Baryumsalz abtrennen und so die Disulfosäure analysenrein darstellen kann. Das neutrale Natriumsalz der Disulfosäure, das aus seiner wässerigen concentrirten Lösung durch Alkohol in mikroskopischen Platten von rhombischem Querschnitt abgeschieden wird, wurde zum Vergleich mit der Trisulfosäure nochmals analysirt. Es enthält ebenfalls 4 Mol. Krystallwasser.

Gefunden:

H_2O: 14,02 und 14,10 Proc.

Na: 15,82 und 16,13 Proc. (auf wasserfreie Substanz).

Berechnet für

$$C_{10}H_4\begin{cases} SO_2 \\ \mid \\ N{-}Na \\ (SO_3\,Na)_2 \end{cases} + 4\,H_2O.$$

H_2O: 14,31 Proc. und Na (in der wasserfreien Verbindung) 16,01 Proc.

Kocht man die Naphtsultamdi- oder -trisulfosäure mit stärkeren, also höher siedenden Mineralsäuren, als oben angegeben wurde, und setzt das Kochen lange Zeit hindurch fort, so wird schliesslich der Sultamring aufgespalten und es resultirt die α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit allen ihren Eigenschaften.

Die vorliegende Naphtsultamtrisulfosäure kuppelt sich mit Diazoverbindungen, z. B. mit Diazobenzolsulfosäure zu Farbstoffen. Sie zeigt ferner auch das merkwürdige Verhalten, dass sie beim Verschmelzen mit Alkalien nach dem Verfahren des Patents Nr. 80668 eine Sulfogruppe glatt als Schwefelsäure verliert und unter Aufspaltung des Sultamringes und Ersatz des in demselben enthaltenen Sulforestes durch Hydroxyl in die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure übergeht.

Die Verschmelzung der neuen $\alpha_1\alpha_4$-Naphtsultamtrisulfosäure zur $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure erfolgt z. B. glatt beim Erhitzen von 1 Thl. des Natriumsalzes der Säure mit 3 Thln. Kali und 1 Thl. Wasser schon bei etwa 130°.

Patentansprüche:

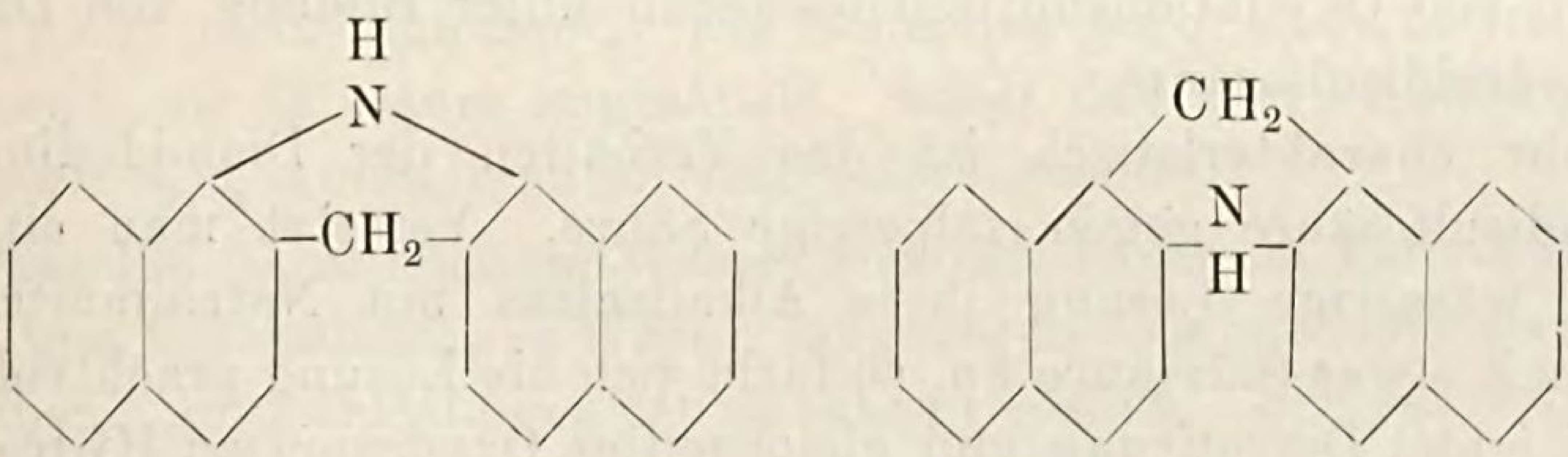
1. Verfahren zur Darstellung von Naphtsultamtrisulfosäure bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man die nach dem Verfahren des Hauptpatents Nr. 79566 durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder deren Salze erhaltene Sulfirungsmasse nach dem Verdünnen unter Vermeidung längeren Erhitzens aufarbeitet.
2. Die Ueberführung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren erhaltenen Naphtsultamtrisulfosäure in Naphtsultamdisulfosäure durch Erhitzen mit wasserhaltigen Säuren.

Nr. 84379. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\alpha_1$-Diamido-$\alpha_2\alpha_2$-dinaphtylmethan-$\beta_1\beta_1$-disulfosäure.

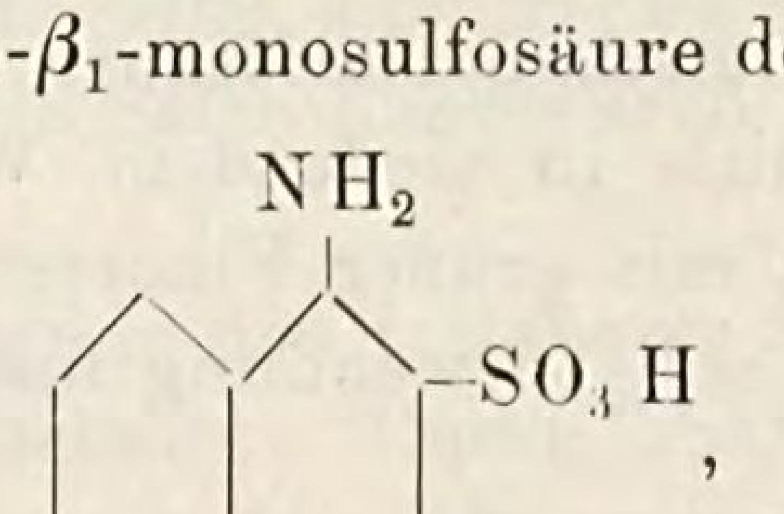
Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 30. October 1894 ab.

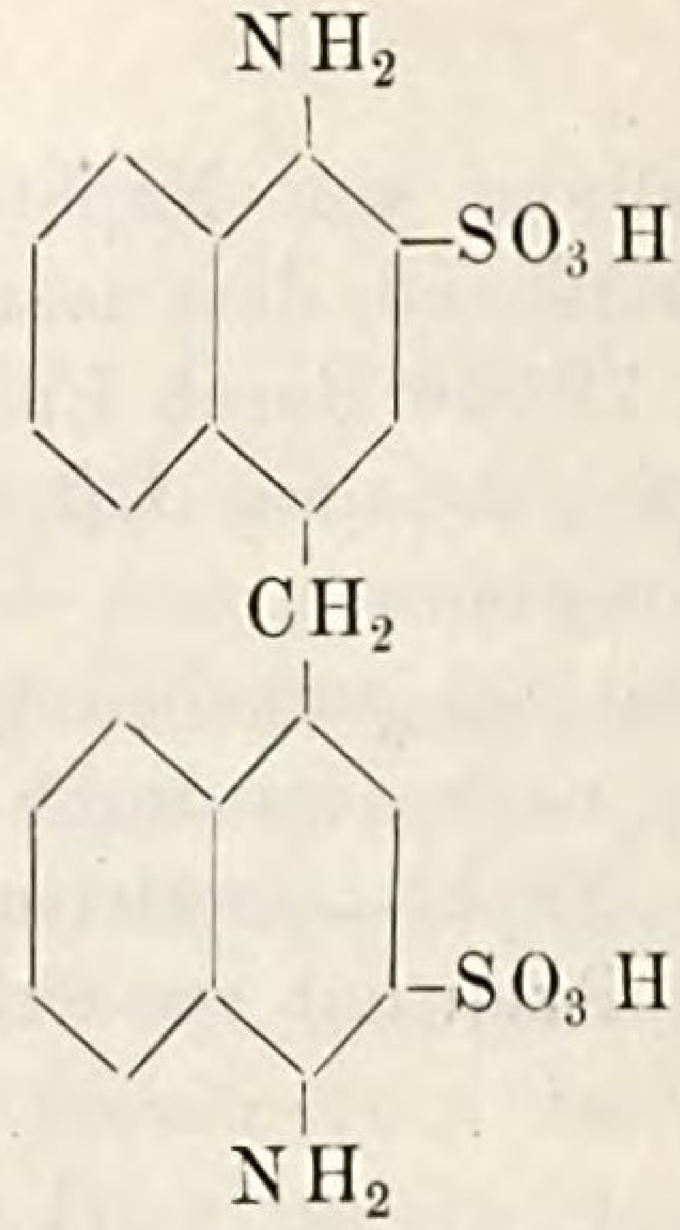
Während sich Anilin und o-Toluidin mit Formaldehyd glatt und quantitativ zu Diamidodiphenylmethan bezw. Diamidoditolylmethan verbinden (Patentschriften Nr. 53937 und 55565), ist es bekanntlich bisher nicht gelungen, auf demselben Wege ein Diamidodinaphtylmethan zu erhalten. Beide Naphtylamine reagiren mit Formaldehyd in der Art, dass sich 2 Mol. der Basis mit 1 Mol. des Aldehyds unter Austritt von 1 Mol. Wasser und von 1 Mol. Ammoniak verbinden, wobei der Methanrest CH_2 stets in die Ortho-Stellung zur Amidogruppe eingreift. Die so entstehenden Körper sind als Hydroacridine der Naphtalinreihe anzusprechen:



Die α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure der Patentschrift Nr. 56563



bei welcher die Ortho-Stellung zur Amidogruppe durch die SO_3H-Gruppe besetzt ist, liefert nun bei der Condensation mit Formaldehyd leicht und glatt die $\alpha_1\alpha_1$-Diamido-$\alpha_2\alpha_2$-dinaphtylmethan-$\beta_1\beta_1$-disulfosäure von der nebenstehenden Formel:



Beispiel: 45 kg α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure werden in Form des Natronsalzes in 1000 Liter siedenden Wassers gelöst, hierauf 7,5 kg Formaldehyd von 40 Proc. hinzugefügt und sofort mit etwa 30 kg Salzsäure (22° B.) angesäuert. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung der Diamidodinaphtylmethandisulfosäure und ist mit dem Erkalten der Flüssigkeit beendet. Die Säure wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine weitere Reinigung ist für technische Zwecke nicht erforderlich. Zum Zwecke der Darstellung analysenreiner Substanz löst man die Säure in einer verdünnten Lösung von Natriumacetat auf, filtrirt und fällt mit Salzsäure.

Die Diamidodinaphtylmethandisulfosäure krystallisirt in schwach gelblichen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Die Elementaranalyse bestätigt die Formel: $C_{21}H_{18}N_2S_2O_6 + H_2O$. Ihre Salze sind farblos oder schwach gelblich, in Wasser gut löslich.

Die Säure färbt sich langsam an der Luft, rasch unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln blaugrün unter Bildung von Diamidonaphthydroldisulfosäure.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Diamidodinaphtylmethandisulfosäure gegen salpetrige Säure. Versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung ihres Alkalisalzes mit Natriumnitrit und säuert mit etwas Salzsäure an, so färbt sich die Lösung prachtvoll grün. Hierbei findet Diazotirung und gleichzeitige Oxydation zu Hydrol statt.

Die Diamidodinaphtylmethandisulfosäure ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Wasser; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Fluorescenz.

Die neue Verbindung soll Verwendung finden zur Darstellung von Farbstoffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_1$-Diamido-$\alpha_2\alpha_2$-dinaphtylmethan-$\beta_1\beta_1$-disulfosäure, darin bestehend, dass man Formaldehyd einwirken lässt auf die α_1-Naphtylamin-β_1-monosulfosäure ($NH_2 : SO_3H = 1:2$) des Patents Nr. 56563.

Nr. 84597. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoltrisulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Zusatz zum Patent Nr. 80668 vom 21. Februar 1893.
Vom 7. August 1894 ab.

In der Patentschrift Nr. 84140 ist eine Naphtsultamtrisulfosäure beschrieben, die unter Benutzung des Verfahrens des Patents Nr. 79566 aus α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatzmitteln erhalten wird.

Es hat sich nun gezeigt, dass diese neue Naphtsultamsulfosäure wie die früher beschriebenen Derivate derselben Reihe beim Verschmelzen mit Alkalien nach dem Verfahren des Hauptpatents Nr. 80668 unter Aufspaltung des Sultamringes und Ersatz des in Peristellung zum Amidorest befindlichen Sulforestes durch die Hydroxylgruppe in eine Trisulfosäure des $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtols übergeht. Amidonaphtoltrisulfosäuren sind bislang nicht bekannt geworden. Es liegt hier also die erste Säure dieser Reihe vor.

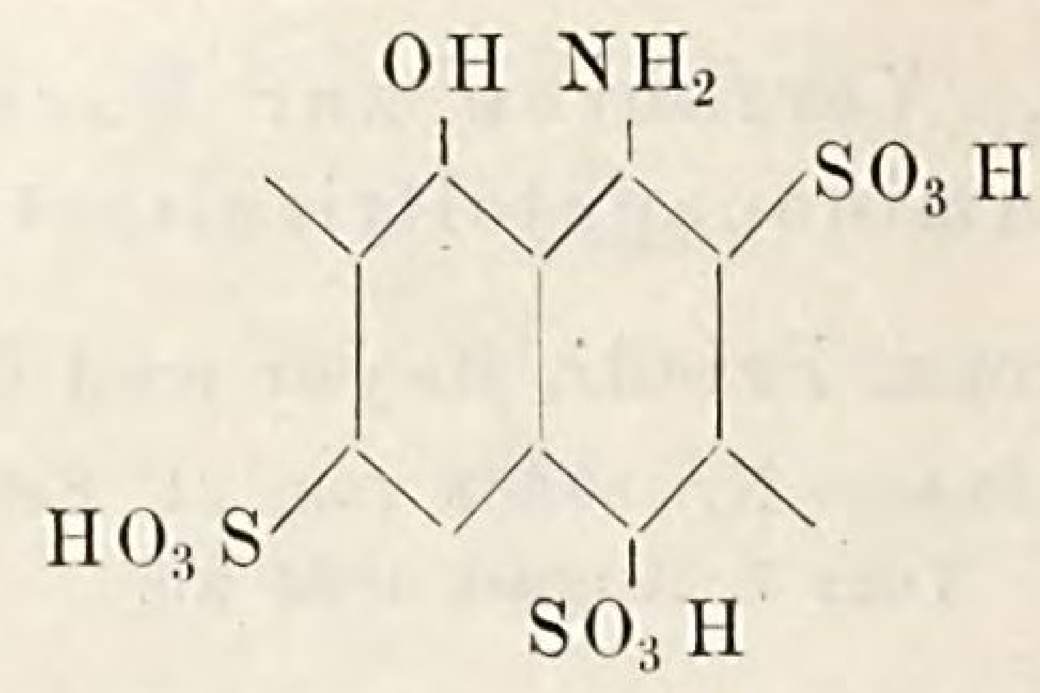
Beispiel: 1 Thl. der durch Behandeln von α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei 80 bis 90^0 erhaltenen Naphtsultamtrisulfosäure wird (in Form eines Alkalisalzes) mit 2 Thln. Kali und 0,4 Thln. Wasser bei 150 bis 160^0 so lange verschmolzen, bis in einer herausgenommenen Probe nach dem Kochen mit verdünnter Mineralsäure und nach Zusatz von Natriumacetat und einer Diazoverbindung die Menge des gebildeten fuchsinrothen Farbstoffes nicht mehr zunimmt. Die Schmelze wird alsdann in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei das saure Kaliumsalz der gebildeten $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoltrisulfosäure ausfällt.

Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich und krystallisirt aus Wasser langsam in zu Kügelchen vereinigten Nädelchen. In Salzlösungen ist es schwer löslich. Das saure Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt nur sehr langsam aus. Die Lösungen der sauren Salze fluoresciren violettblau, auf Zusatz von Alkalien grünblau.

Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der sauren Salze eine grüne, Chlorkalk eine gelbe Färbung. Durch Natriumnitrit wird in der salzsauren Lösung bezw. Suspension eine rothgelbe, leicht lösliche, aber aussalzbare Diazoverbindung erhalten; giesst man die Lösung derselben in Sodalösung, so tritt vorübergehend Blaufärbung auf, die in gelbbraun übergeht.

Die Säure combinirt sich mit Diazoverbindungen zu werthvollen Azofarbstoffen.

Es kommt ihr wahrscheinlich die folgende Constitution zu:



An Stelle von Kali kann in obigem Beispiele mit dem gleichen Erfolge Natron Verwendung finden. Die Concentration der Alkalilaugen kann innerhalb weiter Grenzen variiren, ferner kann die Operation des Verschmelzens in geschlossenen Gefässen unter Druck vorgenommen werden.

Patentanspruch: Die Ausführung des durch das Hauptpatent Nr. 80668 geschützten Verfahrens (zur Darstellung von peri-Amidonaphtolsulfosäuren aus Naphtsultamsulfosäuren durch Verschmelzen mit Alkalien) unter Verwendung der durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatzmitteln auf α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder deren Salze erhältlichen Naphtsultamtrisulfosäure.

Nr. 84653. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_4$-Dioxy-β_1-naphtoë-α_2-sulfosäure.

Baseler chemische Fabrik Bindschedler in Basel.

Vom 18. Januar 1894 ab.

Nach den Angaben des Patents Nr. 56328 wird die α-Oxynaphtoëdisulfosäure durch Erhitzen mit Alkalien unter Abspaltung einer Carboxylgruppe in eine Naphtoldisulfosäure übergeführt. Wie sich nun gezeigt hat, wird beim Schmelzen mit Aetznatron zunächst eine Sulfogruppe und dann erst die Carboxylgruppe eliminirt. Wenn die Schmelze bei 180 bis 200^0 geleitet wird, entwickeln sich beim Auflösen derselben mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von schwefliger Säure und es scheiden sich weisse Nadeln aus, welche, in alkalischer Lösung mit Diazobenzol gekuppelt, einen die Wolle roth anfärbenden Farbstoff liefern, während der entsprechende Farbstoff mit der α-Naphtoldisulfosäure ($\alpha_1\alpha_2\beta_4$) bezw. α-Oxynaphtoëdisulfosäure ($\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_4$) die Wolle gelborange anfärbt. Die neue, in alkalischer Lösung blau fluorescirende Säure wird durch weitere Einwirkung von Aetzalkalien unter Abspaltung der Carboxylgruppe in die $\alpha_1\beta_4\alpha_2$-Dioxynaphtalinsulfosäure übergeführt, deren saures Natronsalz auch in concentrirten Kochsalzlösungen löslich ist.

Beispiel: 200 kg Aetznatron werden in circa 50 Liter Wasser gelöst und so weit eingedampft, bis das zur Verflüssigung der Schmelze bei 190^0 gerade hinreichende Wasser vorhanden ist. In die so bereitete

Schmelze trägt man 50 kg saures α-oxynaphtoëdisulfosaures Natron ein. Die schön hellgelbe Schmelze wird circa vier bis fünf Stunden bei einer Temperatur von 190 bis 200° gehalten. Es ist nöthig, das verdampfende Wasser vorsichtig zu ersetzen, um bei Erzielung einer guten Ausbeute ein zu frühzeitiges Erstarren der Alkalischmelze zu verhüten. Ein grösseres Quantum Wasser, als zur Verflüssigung der Schmelze eben nöthig ist, wird vortheilhaft vermieden, da verdünnte Aetzalkalien die als Ausgangsproduct dienende α-Oxynaphtoëdisulfosäure im Gegensatz zur β-Oxynaphtoëdisulfosäure, die im Patent Nr. 67000 benutzt wird, sehr leicht in die entsprechende α-Naphtoldisulfosäure überführen.

Alsdann löst man die Schmelze in ca. 1000 Liter Wasser, säuert mit Salzsäure an und filtrirt. Aus der Lösung krystallisiren dann reichliche Mengen des sauren Natronsalzes der neuen Säure aus.

Durch Umkrystallisiren kann man dasselbe weiter reinigen.

Diese neue Dioxynaphtoëmonosulfosäure bildet sowohl saure als neutrale Salze. Das saure Natronsalz ist ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Die Lösungen sind farblos und zeigen keine Fluorescenz. In Kochsalzlösungen ist dasselbe schwer löslich. Das neutrale Natronsalz ist leichter löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Kochsalz in Form von seideglänzenden Nädelchen ausgeschieden. Die alkalischen Lösungen desselben besitzen eine schöne blaue Fluorescenz.

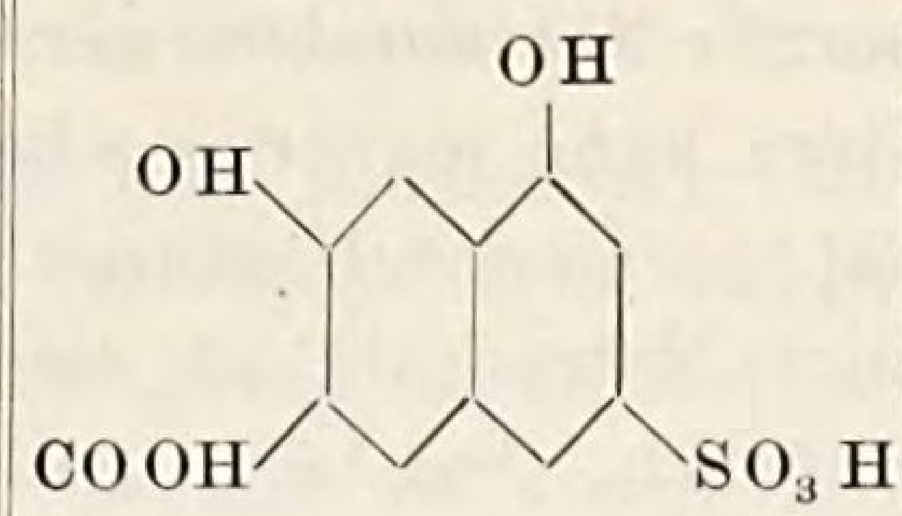
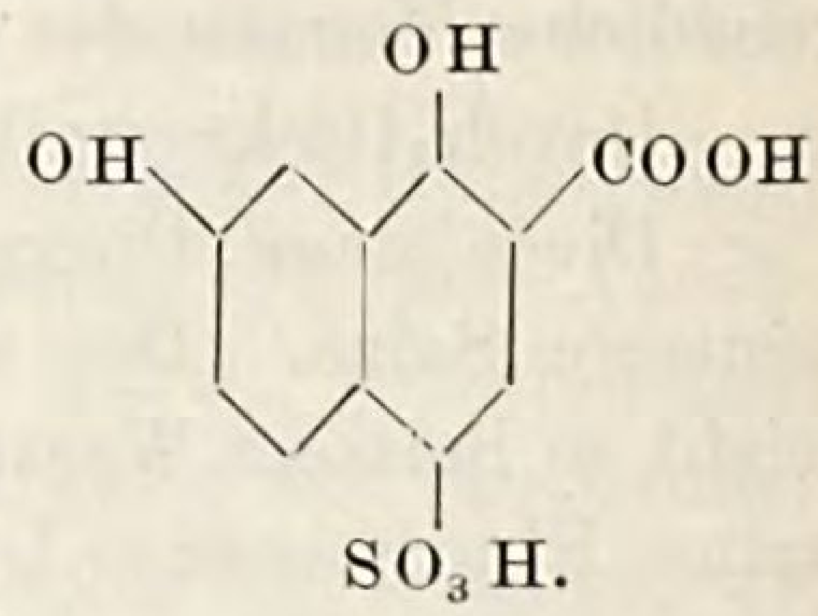
Versetzt man eine heisse concentrirte Lösung des sauren Natronsalzes mit Chlorbaryum, so scheidet sich bald das saure Baryumsalz in Form von langen seideglänzenden Nadeln aus. Dasselbe ist sehr schwer in kaltem, weniger schwer in heissem Wasser löslich. Die ausgeschiedenen Krystalle gehen beim Kochen mit kohlensaurem Baryt unter CO_2-Entwickelung in Lösung. Alkohol fällt aus der so erhaltenen Lösung des neutralen Baryumsalzes dasselbe in Form von weissen Flocken.

Die Calciumsalze werden wie die Baryumsalze gewonnen; sie sind bedeutend löslicher in Wasser als die letzteren. Das saure Salze krystallisirt aus concentrirten Lösungen in Form von kleinen Nädelchen.

Fügt man zu einer Lösung der Baryumsalze verdünnte Schwefelsäure, so erhält man die in Wasser leicht lösliche freie Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Sie kann aus concentrirten wässerigen Lösungen in Form von kleinen Nadeln erhalten werden und ist an der Luft sehr beständig. Beim Erhitzen bräunt sie sich, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Mit Eisenchlorid erzeugen ihre Lösungen eine indigoblaue Färbung.

Umstehende Tabelle lässt die Verschiedenheit der neuen Dioxynaphtoëmonosulfosäure von derjenigen des Patents Nr. 67000 erkennen.

Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die Säure zu blaustichigen Farbstoffen, die sich durch grosse Klarheit ihrer Nüance auszeichnen.

	Dioxynaphtoëmonosulfosäure des Patents Nr. 67000	Dioxynaphtoëmonosulfosäure vorliegenden Patents
1. Verhalten gegen Eisenchlorid	tief indigoblaue Färbung	blaue Färbung
2. Verhalten gegen Chlorkalk	intensiv gelborange Färbung	rothe, in gelb umschlagende Färbung
3. Die alkalischen Lösungen fluoresciren ...	gelbgrün	blau
4. Das saure Natronsalz krystallisirt aus Wasser	in rhombischen Tafeln	in Nadeln
5. Wahrscheinliche Constitution		

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Dioxynaphtoëmonosulfosäure, darin bestehend, dass man die α-Oxynaphtoëdisulfosäure ($OH . COOH . SO_3H . SO_3H = \alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \beta_4$) mit Aetzalkalien bei 180 bis 200° verschmilzt.

Nr. 84951. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_4-sulfosäure.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 5. Juni 1894 ab.

In der Patentschrift Nr. 82900 ist ein Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure beschrieben, welches darin besteht, dass $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol mit einer etwa 75 proc. Schwefelsäure auf 130 bis 160° erhitzt wird. Es hat sich gezeigt, dass man dieselbe Säure als Nebenproduct bei der nach dem Verfahren des Patents Nr. 77937 stattfindenden Reinigung des Rohproductes der Amidonaphtolmonosulfosäure des Patents Nr. 62289 mittelst Kreide gewinnen kann. Da die neue Säure beim Kochen mit Kreide ein nahezu unlösliches Kalksalz bildet, während die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure hierbei in ein leicht lösliches Kalksalz übergeht, ist die Trennung der beiden Säuren und die Gewinnung der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure nach diesem Verfahren äusserst leicht ausführbar. Die Anwendung von Aetzkalk an Stelle des kohlensauren Kalks führt dabei nicht zu dem gewünschten Ziel, da Aetzkalk mit beiden Säuren leicht

lösliche Salze bildet und die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure überdies in der alkalischen Lösung durch Oxydation schnell zerstört wird.

Beispiel für die Trennung der beiden Säuren.

Das nach dem Verfahren des Patents Nr. 62289 aus 10 kg $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfat erhaltene Rohproduct der Monosulfosäure wird mit 200 Liter Wasser aufgekocht und unter Kochen so lange mit Kreide versetzt, als noch Schäumen eintritt. Aus dem vom Filtrat befreiten Rückstande wird die neue Säure durch Salzsäure abgeschieden.

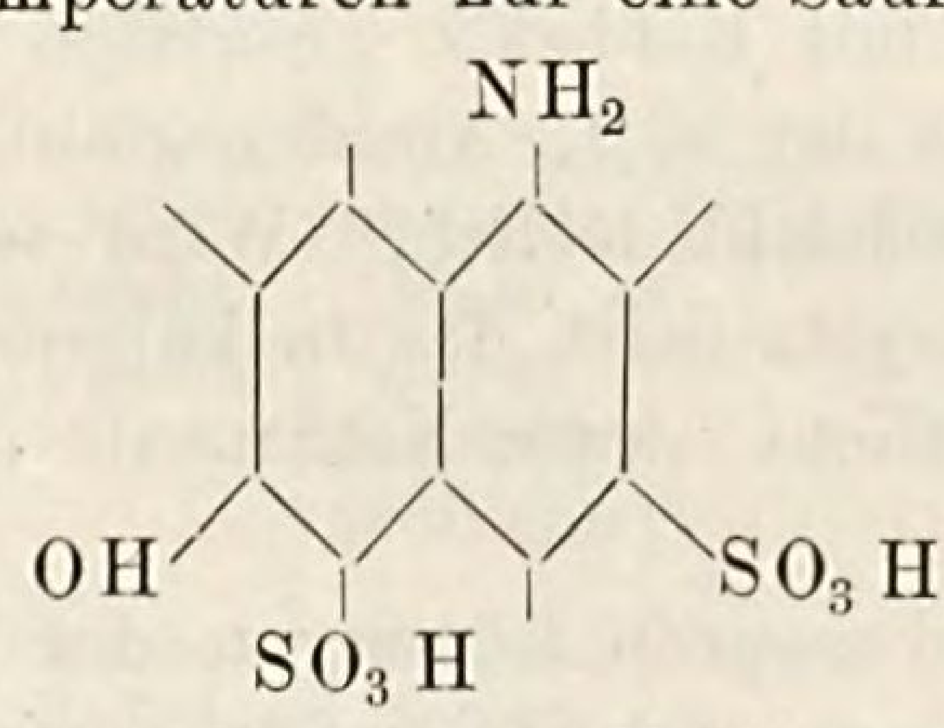
Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_4-monosulfosäure, darin bestehend, dass man das nach dem Verfahren des Patents Nr. 62289 entstehende Rohproduct nach dem im Patent Nr. 77937 geschützten Verfahren durch Kochen mit Kreide und Wasser neutralisirt und den hierbei erhaltenen Rückstand nach dem Entfernen der Mutterlauge mit Salzsäure übersättigt.

Nr. 84952. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure.

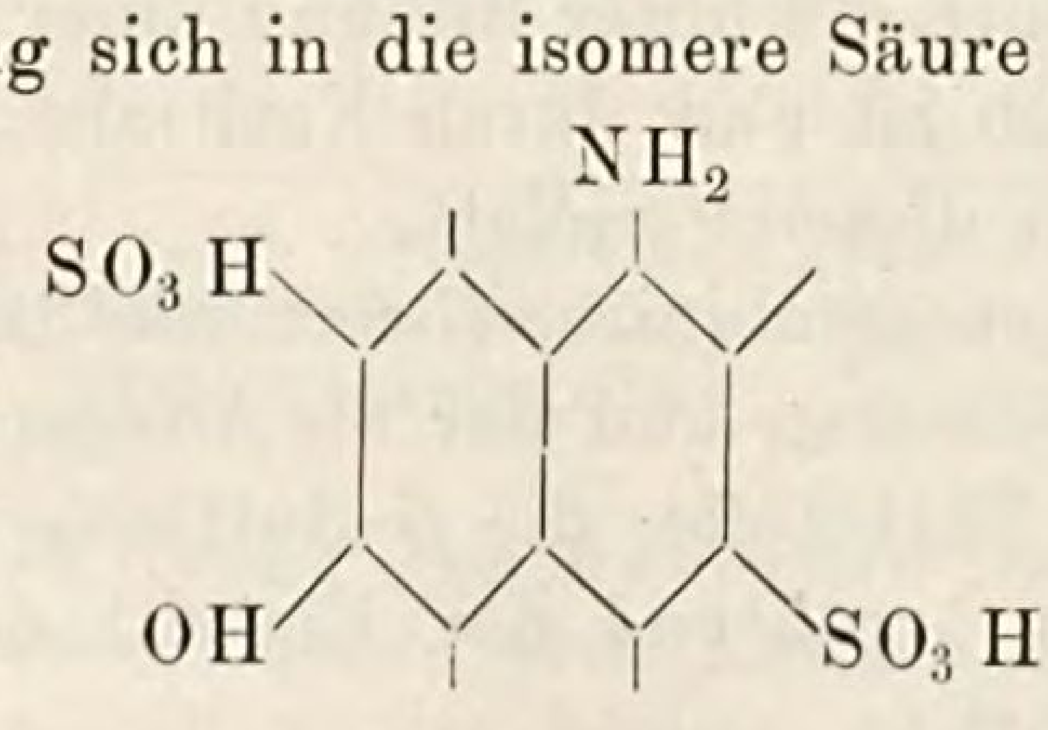
Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 28. Juni 1894 ab.

Die in der Patentschrift Nr. 82676 beschriebene $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure lässt sich durch Sulfirungsmittel in zwei verschiedene Amidonaphtoldisulfosäuren überführen. Die beiden Isomeren entstehen in der Regel neben einander, da jedoch die Trennung umständlich ist, wurde nach Verfahren gesucht, um die Säuren allein zu erhalten. Es zeigte sich, dass bei der Einwirkung von rauchender Säure bei mittleren Temperaturen nur eine Säure entsteht, die folgende Constitution besitzt:



und dass diese Säure bei längerem Erhitzen auf 140 bis 150° in schwefelsaurer Lösung sich in die isomere Säure



verwandelt.

Was zunächst die $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure betrifft, so ergiebt sich die Stellung der eingetretenen zweiten Sulfogruppe aus dem Umstande, dass die Säure nur eine Reihe von Azoderivaten liefert, d. h. dass die in alkalischer Lösung gebildeten Azocombinationen identisch sind mit den in saurer Lösung gebildeten, sowie ferner aus dem Verhalten gegen Mineralsäuren; mit grösster Leichtigkeit wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren die Disulfosäure in die $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure zurückverwandelt.

Wird die $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosäure oder ein Salz derselben mit Schwefelsäure erwärmt, so lagert sie sich um und es entsteht eine Säure, die zwei Reihen von Azofarben liefert, sich mit zwei Aequivalenten eines Diazokörpers vereinigen lässt, bei Erhitzen mit verdünnten Säuren keine Sulfogruppe verliert. Es stehen sonach wahrscheinlich beide Sulfogruppen in β-Stellung und die Säure wäre sonach als $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure zu bezeichnen. Man verfährt beispielsweise folgendermaassen:

34 kg $\alpha_1\beta_3$-amidonaphtol-$\beta_2\alpha_3$-disulfosaures Natron werden in 200 kg auf 120 bis 130° erwärmte Schwefelsäure von 66° B. eingerührt. Man steigert die Temperatur auf 140 bis 150° und hält so lange die Operation im Gang, bis eine Probe in sodaalkalischer Lösung mit Tetrazoditolyl combinirt einen rein blauen Farbstoff liefert.

Es versteht sich, dass die Darstellung und Umlagerung der $\alpha_1\beta_3\beta_2\alpha_3$-Säure in einer Operation vereinigt werden kann.

Beispiel: Man trägt 24 kg $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure in 70 kg 66grädige Schwefelsäure bei 120 bis 130° ein, setzt, sobald Lösung eingetreten, noch weitere 170 kg Schwefelsäure hinzu und erwärmt nun so lange auf 140 bis 150° C., bis die Sulfirung bezw. Umlagerung vollendet ist.

Die Sulfirungen werden mit Kalk abgesättigt und die Lösung des Kalksalzes bei 40° C. mit Kochsalz gesättigt. Hierbei scheidet sich das neutrale Natronsalz der $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure ab. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Wird seine Lösung mit Essigsäure angesäuert, so krystallisirt das in kaltem und selbst in heissem Wasser nur schwer lösliche saure Natronsalz in Form langer, zarter Nadeln aus.

Die neutralen und sauren Lösungen der Salze fluoresciren rein grün, die alkalischen blau. Salpetrige Säure wirkt auf die $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure ein unter Bildung einer Diazoverbindung, die in Wasser leicht löslich ist und durch Kochsalz gefällt werden kann. Mit Alkalien färbt sich dieselbe violett.

Mit Tetrazokörpern combinirt, liefert die Säure im Gegensatz zu der oben genannten isomeren und der als Ausgangsmaterial dienenden Monosulfosäure blaue Farbstoffe; die β-Sulfogruppe verschiebt sonach die Nüance nach blau, während der Eintritt der α-Sulfogruppe zu rothen Farbstoffen führt.

Die Unterschiede zwischen der neuen Säure und den bekannten Isomeren[1]) ergeben sich aus folgender Tabelle.

Amido-naphtol-disulfosäure	Ist ein Derivat des	Saures Na-Salz	Fluorescenz	Eisen-chlorid-reaction	Einwirkung von Nitrit	Farbstoff aus Tetrazo-diphenyl
des Patents Nr. 53023	β_1-Amido-α_4-naphtols	leicht löslich	blaugrün	dunkelgrün	ziemlich schwer lösliche gelbe Diazoverbindung	schwarz
des Patents Nr. 62289	α_1-Amido-α_4-naphtols	leicht löslich	sehr schwach violett	blau	desgl.	violettblau
des Patents Nr. 73048	α_1-Amido-α_4-naphtols	leicht löslich	blau	braun	sehr leicht lösliche gelbe Diazoverbindung	blau
des Patents Nr. 75432	α_1-Amido-α_3-naphtols	leicht löslich	grün	dunkelgrün	sehr leicht lösliche orange Diazoverbindung	schwärzlich blau
des Patents Nr. 67062	α_1-Amido-α_4-naphtols	ziemlich schwer löslich	neutral: blauroth, alkalisch: violett	gelbbraun	sehr schwer lösliche gelbe Diazoverbindung	blau
des Patents Nr. 75142	β_1-Amido-β_4-naphtols	schwer löslich	blaugrün	schwach bräunlich	schwer lösliche braunrothe Diazoverbindung	roth (bräunlich)
des französischen Patents Nr. 228397	α_1-Amido-α_4-naphtols	ziemlich schwer löslich	keine Fluorescenz	grün	braungelbe, sehr leicht lösliche Diazoverbindung	blau
des französischen Patents Nr. 237087	α_1-Amido-α_4-naphtols	sehr leicht löslich	neutral: blauviolett, alkalisch: grünblau	gelbgrün	leicht lösliche Diazoverbindung	violettblau
des französischen Patents Nr. 234938	β_1-Amido-α_3-naphtols	leicht löslich	neutral: violettblau	grün	leicht lösliche orangegelbe aussalzbare Diazoverbindung	rothviolett
des vorliegenden Patents	α_1-Amido-β_3-naphtols	sehr schwer löslich	neutral u. alkalisch: reingrün	grünschwarz	leicht löslich, durch Kochsalz fällbar	blau.

[1]) Die Säuren von Witt und von Reverdin (Ber. 21, 3479; 25, 1405; 26, 1282) sind, da sie weder Diazo- noch Azoderivate liefern, also mit der neuen Säure nicht verwechselt werden können, nicht berücksichtigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure durch Behandlung der $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-β_2-monosulfosäure (bezw. der intermediär entstehenden $\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtol-$\beta_2 \alpha_3$-disulfosäure) mit Schwefelsäure bei 140 bis 150° C.

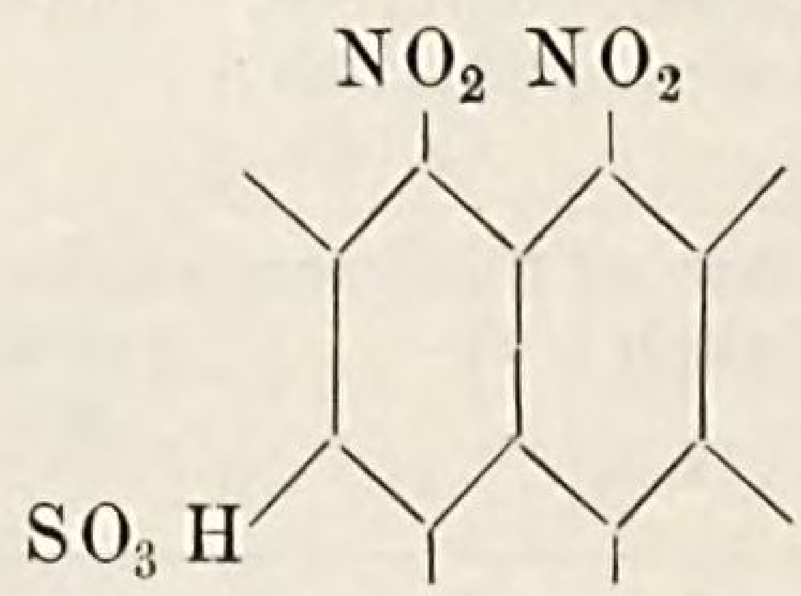
Nr. 85058. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

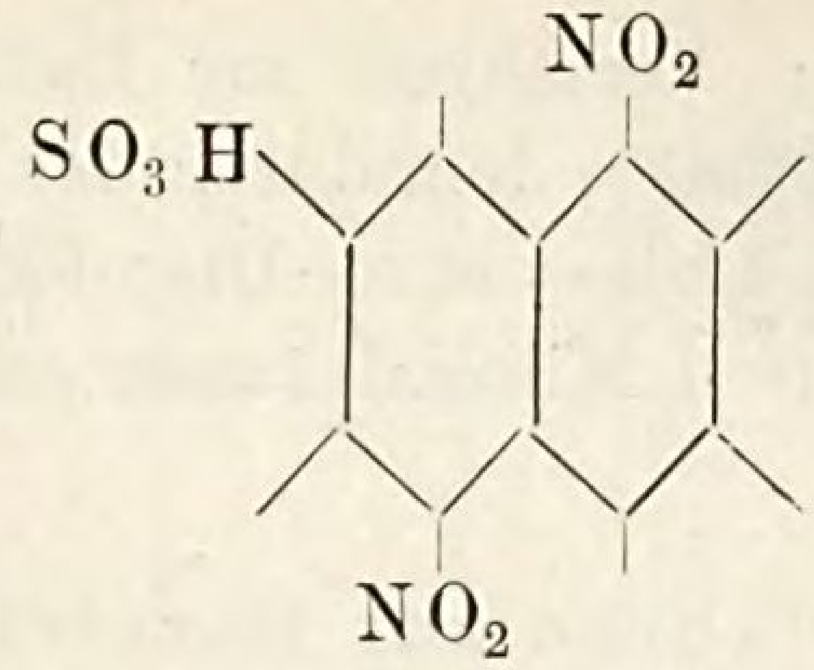
Vierter Zusatz zum Patent Nr. 67062 vom 16. December 1890.
Vom 2. December 1894 ab.

Nach derselben Reaction, nach welcher die $\alpha_1 \alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure in die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure übergeht (Patent Nr. 67062), lässt sich auch die $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure aus der entsprechenden Diamidonaphtalinsulfosäure gewinnen. Die letztere wird durch Nitrirung und Reduction aus der $\alpha_1 \beta_4$-Nitronaphtalinsulfosäure erhalten.

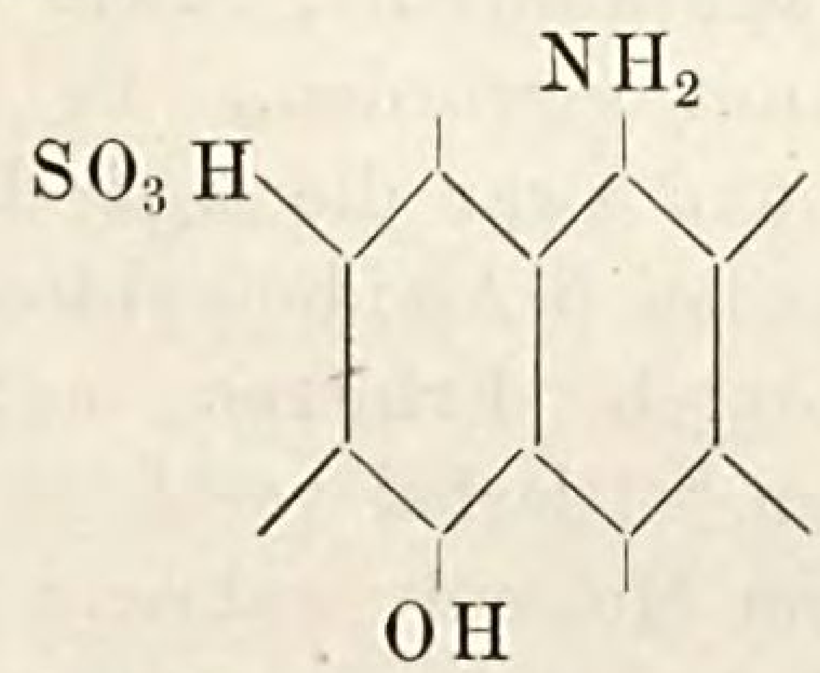
In der Patentschrift Nr. 67017 ist gezeigt, dass die Naphtalin-β-monosulfosäure bei der Dinitrirung eine Dinitrosäure liefert, die als Natron- oder Kalisalz abgeschieden werden kann und in der die Nitrogruppen in Peristellung stehen. Wie die Constitutionsformel der Säure



zeigt, ist diese durch Aufnahme einer weiteren Nitrogruppe in die bei der Mononitrirung der Naphtalinsulfosäure entstehende $\alpha_1 \beta_3$-Nitronaphtalinsulfosäure entstanden. Da nun aber diese Mononitrirung nicht nur $\alpha_1 \beta_3$-, sondern auch in erheblicher Menge $\alpha_1 \beta_4$-Nitronaphtalinsulfosäure liefert, so war zu erwarten, dass auch ein entsprechendes Dinitroderivat aus dieser Säure bei dem Verfahren des Patents Nr. 67017 entstehen werde. Dies ist auch thatsächlich der Fall, doch lässt sich das Dinitroderivat der $\alpha_1 \beta_4$-Säure aus dem Gemenge nicht gewinnen und nur isoliren, wenn man von der reinen $\alpha_1 \beta_4$-Nitronaphtalinsulfosäure ausgeht. Die $\alpha_1 \beta_4$-Nitronaphtalinsulfosäure lässt sich bekanntlich aus dem Gemenge der bei der Nitrirung von β-Naphtalinsulfosäure entstehenden Säuren mit Hülfe des Barytsalzes in einfacher Weise abscheiden. (Cleve, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2179; **21**, 3264, sowie Armstrong und Wynne, Proc. of the chem. Soc. **17**, 53, und Ber. **24**, 654.) Es zeigte sich, dass in diesem Falle die zweite Nitrogruppe in die α_3-Stellung eintritt und eine Säure folgender Constitution entsteht:



Die Reduction dieser Säure zur Diamidoverbindung und die Ueberführung der letzteren in Amidonaphtolsulfosäure nach dem Verfahren des Patents Nr. 67062 gelingt ohne Schwierigkeit. Die Untersuchung ergab, dass hierbei die α_3-Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. Die Amidonaphtolsulfosäure



ist schon früher erhalten und in der Patentschrift Nr. 73276 beschrieben worden. Thatsächlich ergab sich vollständige Uebereinstimmung dieser Säure mit der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Substanz.

Beispiel. 27,5 kg α_1-Nitronaphtalin-β_4-sulfosäure werden in 135 kg 66 grädiger Schwefelsäure gelöst und 17 kg Sapeterschwefelsäure, enthaltend 7,3 kg HNO_3, bei 0 bis 15^0 C. hinzugegeben. Das Nitrirungsgemisch wird in 1000 Liter Wasser eingetragen und aus der entstandenen Lösung das Natronsalz der Dinitrosäure durch Kochsalz ausgefällt. Die Reduction geschieht in bekannter Weise mit Hülfe von Eisen und Essigsäure. Die Salze der Diamidosäure sind leicht löslich. Die Säure selbst ist schwer löslich; durch Umkrystallisiren aus 10 proc. Salzsäure erhält man das Chlorhydrat in Form farbloser prismatischer Krystalle. Durch ihr Verhalten zu salpetriger Säure unterscheidet sie sich charakteristisch von der Diamidosäure des Patents Nr. 67017. Während letztere bei der Diazotirung einen Azimidokörper liefert, geht sie in eine combinationsfähige Tetrazoverbindung über.

50 kg dieser $\alpha_1\alpha_3$-Diamidonaphtalin-β_4-sulfosäure werden mit 250 Liter Wasser im geschlossenen Gefäss während fünf bis sechs Stunden auf 150 bis 160^0 erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Umwandlung in das Ammoniaksalz der Amidonaphtolsulfosäure vollendet. Aus der entstandenen Lösung wird durch Mineralsäuren die $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure in Form grauweisser Nädelchen abgeschieden. Statt Wasser kann in diesem Beispiel verdünnte Säure zur Umwandlung benutzt werden; in diesem Falle genügt es, die Temperatur bis ca. 140^0 zu steigern.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure gemäss dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren, darin bestehend, dass $\alpha_1\alpha_3$-Diamidonaphtalin-β_4-sulfosäure mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren erhitzt wird.

Nr. 85241. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-α_3-sulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.
Vom 10. Februar 1895 ab.

Das Resorcin der Naphtalinreihe, sowie dessen Sulfosäuren sind bislang noch nicht bekannt geworden. Es ist nun gelungen, eine Naphtoresorcinsulfosäure und zwar die $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-α_3-sulfosäure aus der entsprechenden β-Amidonaphtolsulfosäure (β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure) durch Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperaturen darzustellen. Hierbei verbleibt die sonst so leicht abspaltbare α-Sulfogruppe im Molecül, während die β-Amidogruppe eine Substitution durch die Hydroxylgruppe erfährt.

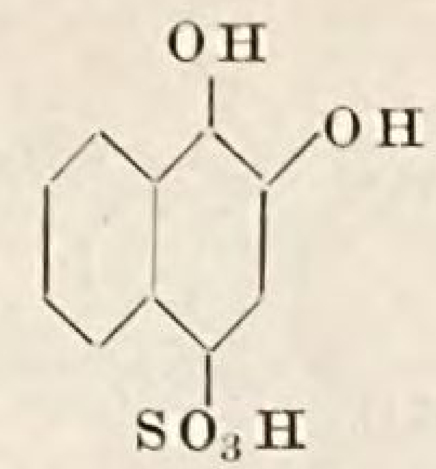
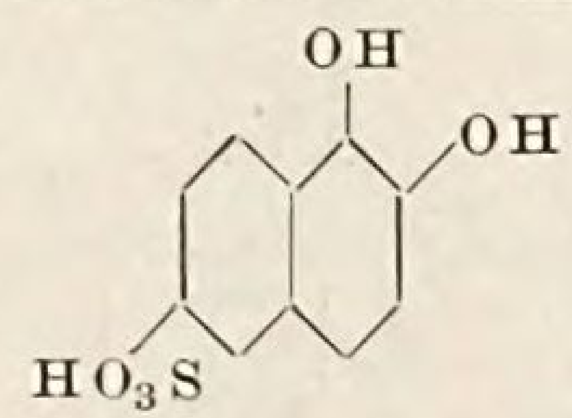
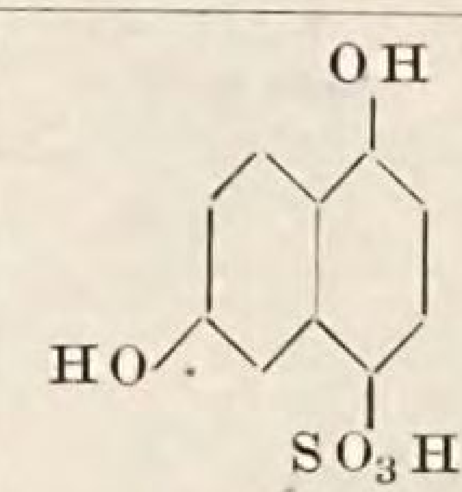
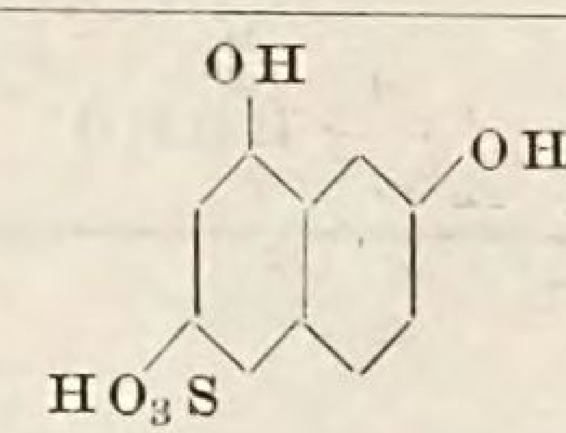
Beispiel: 1 Thl. β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure (aus β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure C durch Verschmelzen mit Kali bei etwa 215°) wird mit 5 Thln. Wasser in einem im Oelbade befindlichen Autoclaven circa vier Stunden auf etwa 180 bis 210° (Temperatur im Oelbade) erhitzt. In der erhaltenen Lösung ist die Dioxynaphtalinsulfosäure als Ammoniumsalz enthalten. Die Säure lässt sich aus ihrer Lösung — ihrer grossen Leichtlöslichkeit halber — nicht aussalzen. Nur aus ganz concentrirten sauren Lösungen krystallisirt sie aus.

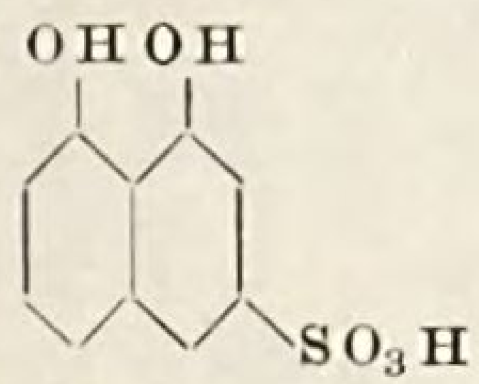
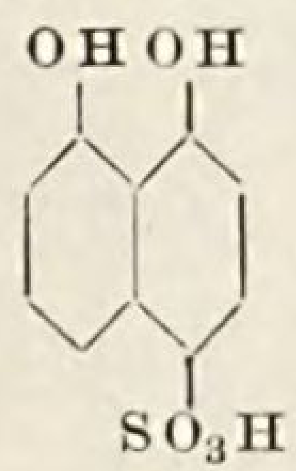
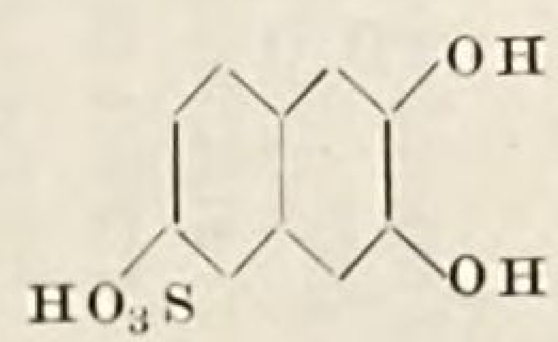
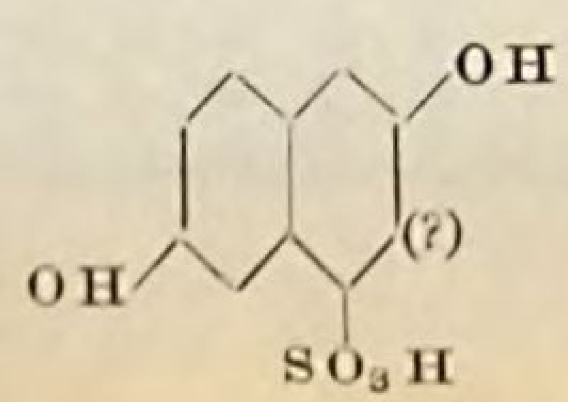
Die neutralen Salze der Säure zeigen in Lösung eine intensive gelbe Färbung und grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperaturen entsteht unter Abspaltung der α-Sulfogruppe das Naphtoresorcin.

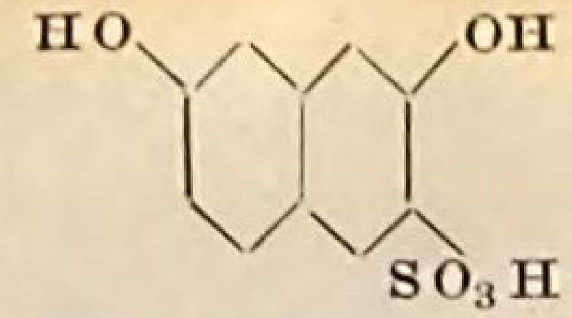
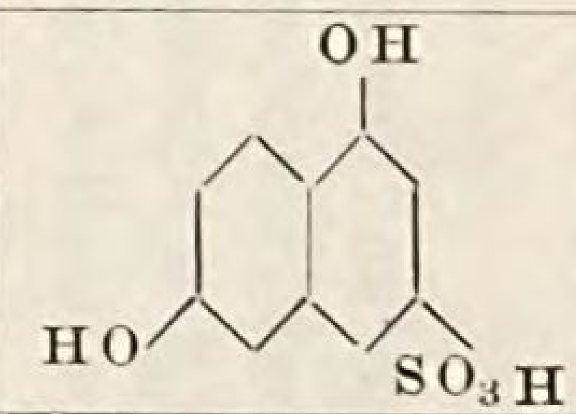
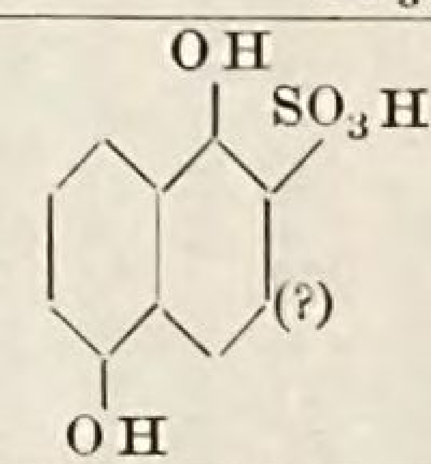
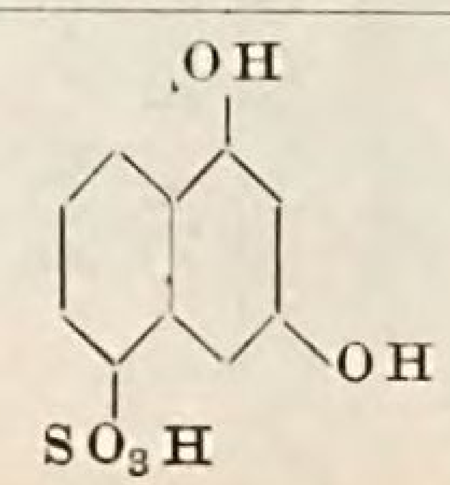
Die Säure combinirt sich mit Diazobenzolchlorid zu einem gelben Farbstoff und unterscheidet sich hierdurch von allen ihren Isomeren, die mit Diazobenzolchlorid braune, orangefarbene und rothe bis blaurothe Farbstoffe liefern. Diese neue Eigenschaft der Säure scheint mit der Metastellung der beiden Hydroxylgruppen im Zusammenhang zu stehen.

In nebenstehender Tabelle sind die Eigenschaften der neuen Säure im Vergleich zu denen der Isomeren zusammengestellt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-α_3-sulfosäure bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man die β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure mit Wasser auf höhere Temperaturen erhitzt.

	Constitution	Natriumsalz	Fluorescenz der alkalischen Lösung	Combination mit Diazobenzolchlorid	Verhalten zu Eisenchlorid	Verhalten zu Chlorkalk	Liefert beim Abspalten der Sulfogruppe
$\alpha_1\beta_1$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure (Witt u. Kaufmann, Ber. **24**, 3163; Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer u. Co., Patent Nr. 70867)		Feine Nädelchen, auch in kaltem Wasser leicht löslich	—	combinirt sich nicht	—	—	—
$\alpha_1\beta_1$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure (Witt, Ber. **24**, 3156, Patent Nr. 50506)		—	—	roth	—	—	—
Dioxynaphtalinsulfosäure aus α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure II in der Alkalischmelze (Dahl u. Co., Patent Nr. 57114)		saures Salz krystallisirt aus salzhaltigem Wasser in schmalen Blättchen und ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Neutrales Salz bildet sehr leicht lösliche schmale Blättchen	violett	—	grünlich blaue Färbung, die rasch in Braun übergeht	—	$\alpha_1\beta_3$-Dioxynaphtalin (Friedländer u. Lucht, Ber. **26**, 3034)
Dioxynaphtalinsulfosäure G aus G-Salz in der Alkalischmelze (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, engl. Patent Nr. 9642, 1889)		das Mononatriumsalz krystallisirt aus Kochsalzlösung in centimeterlangen, dicken Nadeln und ist leicht löslich	röthlichblau	gelbbraun	grüne unbeständige Färbung	intensive Rothfärbung, auch bei Ueberschuss von Chlorkalk	$\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin

	Constitution	Natriumsalz	Fluorescenz der alkalischen Lösung	Combination mit Diazobenzolchlorid	Verhalten zu Eisenchlorid	Verhalten zu Chlorkalk	Liefert beim Abspalten der Sulfogruppe
Dioxynaphtalinsulfosäure aus α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_4$- oder $\beta_3\alpha_4$-disulfosäure in der Alkalischmelze (Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer u. Co., franz. Patent Nr. 200520, Kalle u. Co., Patent Nr. 82422)		Mononatriumsalz: in kaltem Wasser nur sehr wenig lösliche breite Nadeln	röthlich-blau	stumpf-fuchsinroth	Grünfärbung	—	—
Dioxynaphtalinsulfosäure aus α-Naphtoldisulfosäure S in der Alkalischmelze (Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer u. Co, Patent Nr. 67829)		Mononatriumsalz: seideglänzende Blättchen aus concentrirter Kochsalzlösung. Dinatriumsalz: farblose breite Blätter, leicht löslich	blaugrün	fuchsinroth	schmutzig-grüner Niederschlag	mit wenig Chlorkalk unbeständige grüne Lösung mit viel Entfärbung	$\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin
Dioxynaphtalinsulfosäure aus R-Salz in der Alkalischmelze (Farbwerke, vormals Meister, Lucius u. Brüning, engl. Patent Nr. 9642, 1889)		Mononatriumsalz: farblose, glänzende Blättchen, sehr schwer löslich in Kochsalzlösung, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser	röthlich blau	orange	intensive Violettfärbung	wenig Chlorkalk: bernsteingelbe Färbung, die durch Ueberschuss intensiver wird, dann verschwindet	$\beta_1\beta_2$-Dioxynaphtalin
Dioxynaphtalinsulfosäure aus $\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin durch Sulfiren (Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co., Patent Nr. 72222)		feine, in Wasser lösliche Nadeln aussalzbar,	—	—	—	—	$\beta_1\beta_3$-Dioxynaphtalin

Dioxynaphtalinsulfosäure aus β-Naphtoldisulfosäure F (Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co., franz. Patent Nr. 200520)		Mononatriumsalz: sandiges Pulver, aus zu Kügelchen vereinigten mikroskopischen Nädelchen bestehend, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich leicht löslich	violettblau	—	tiefblaue Färbung, die durch Salzsäure verschwindet	Tieforange Färbung, die bei grossem Ueberschuss d. Chlorkalks allmählich verschwindet	—
Dioxynaphtalinsulfosäure aus Naphtalintrisulfosäure in der Alkalischmelze (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Patent Nr. 42261), s. Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co., Patent Nr. 63015	?	das Natriumsalz des nach Patent Nr. 42261 erhaltenen Säuregemisches ist äusserst leicht löslich. Die aus Naphtalin-$\alpha_1\beta_2\beta_3$-trisulfosäure erhaltene Dioxysäure liefert ein schwer lösliches Natriumsalz	blau (Patent Nr. 42261)	gelbbraun (mit der Säure nach Patent Nr. 42261)	grüne unbeständige Färbung	bernsteingelbe Färbung, die durch überschüssigen Chlorkalk verschwindet	—
Dioxynaphtalinsulfosäure aus $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure durch Erhitzen mit Wasser		ziemlich schwer löslich, durch Kochsalz fällbar	—	rothorange	grüne Färbung	—	—
Dioxynaphtalinsulfosäure aus $\alpha_1\alpha_3$-Dioxynaphtalin durch Sulfiren (Ewer u. Pick, Patent. Nr. 41934)		nach den Angaben der Patentschrift Nr. 41934 scheiterte eine nähere Charakteristik dieser Säure an ihrer leichten Zersetzlichkeit					
Dioxynaphtalinsulfosäure C aus $\alpha_1\alpha_3$-Naphtolsulfosäure durch Sulfiren und Verschmelzen der Disulfosäure mit Alkalien (Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer u. Co., Patent Nr. 68344)	?	glänzende Blättchen, leicht löslich, aussalzbar	röthlichblau	roth	missfarbig werdende blaugrüne Lösung	rothbraune Färbung, die durch Ueberschuss von Chlorkalk nicht verändert wird	—
Dioxynaphtalinsulfosäure vorliegenden Patents		sehr leicht löslich	grün	gelb	schmutziggrüne Färbung, die rasch missfarbig wird	es tritt kaum Veränderung ein	$\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin

Nr. 86070. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Phenylamido-α-naphtolsulfosäuren.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Zusatz zum Patent Nr. 79014 vom 28. April 1894.
Vom 31. October 1895 ab.

Die in der Patentschrift Nr. 79014 für die γ-Amidonaphtolsulfosäure beschriebene Phenylirungsmethode lässt sich in gleicher Weise zur Ausführung bringen, wenn in jene Säure eine weitere Sulfogruppe eingeführt und demgemäss die β_1-Amido-α_4-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Anilin oder dessen Homologen in Gegenwart geeigneter Condensationsmittel erhitzt wird.

Beispiel: 100 kg der in der Patentschrift Nr. 53023 beschriebenen $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure werden mit 100 kg salzsaurem Anilin und 200 kg Anilin so lange auf 160° erhitzt, bis in einer Probe bei Behandlung mit salpetriger Säure keine Diazoverbindung mehr gebildet wird. Man giesst die zum Schluss der Operation dünnflüssig werdende Schmelze in Wasser, neutralisirt und treibt das unangegriffene Anilin mit Wasserdampf über. Aus der zurückbleibenden Lösung fällt Kochsalz das Dinatriumsalz der Phenylamidonaphtoldisulfosäure in Form schwach gelblicher Blättchen aus.

Versetzt man die Lösungen des neutralen Natronsalzes mit Mineralsäuren, so fällt das Mononatriumsalz aus. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und lässt sich hieraus leicht krystallisirt erhalten. Es bildet flache Nadeln, die eine schwach grünliche Färbung zeigen.

Durch Chlorkalklösung wird die neutrale Lösung der Phenylamidonaphtoldisulfosäure braunroth gefärbt, Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Mit salpetriger Säure verbindet sie sich zu einer Nitrosaminverbindung, die in Wasser sehr leicht löslich ist.

Die Säure reagirt leicht mit Diazo- und Tetrazoverbindungen unter Bildung werthvoller Farbstoffe.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patents Nr. 79014 zur Darstellung von Phenylamidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure die $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren unterwirft.

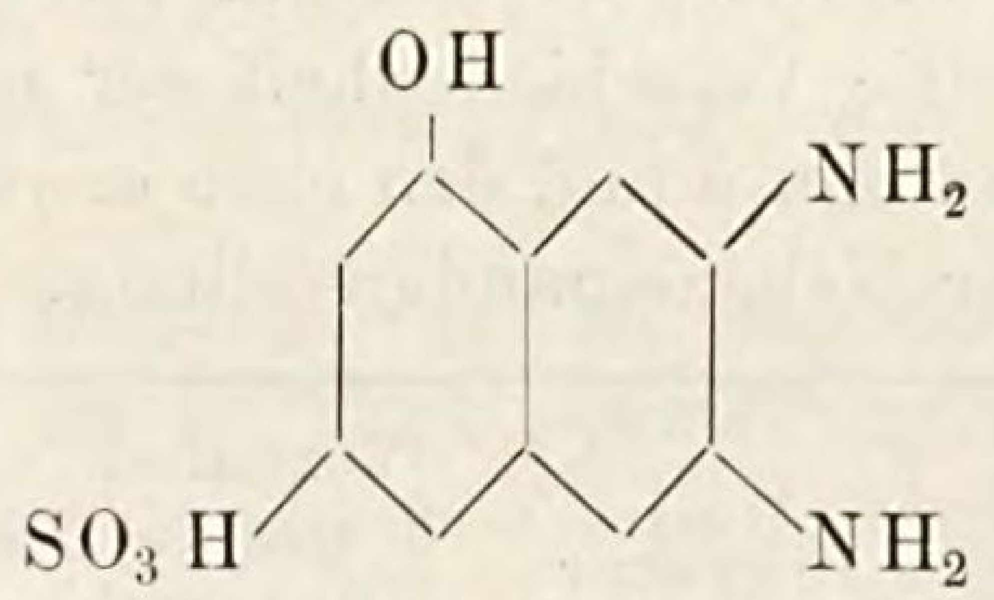
Nr. 86448. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\beta_1\beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Vom 24. April 1895 ab.

Diamidonaphtolsulfosäuren sind bisher nur durch Reduction von Dinitronaphtolsulfosäuren erhalten worden, dieselben konnten jedoch

eine technische Verwerthbarkeit nicht finden, da sie verhältnissmässig sehr unbeständig und in Folge ihrer Constitution nicht verwendbar waren (z. B. sind sie nicht in Diazoverbindungen bezw. in Azofarbstoffe überführbar). Technisch verwerthbare Diamidonaphtolsulfosäuren hat man bisher nicht gewinnen können. Jedenfalls war die Frage eine offene, ob derartige Naphtalinderivate in Folge der in ihnen angehäuften charakteristischen Substituenten Eigenschaften zeigen würden, die ihnen eine besondere gewerbliche Verwerthbarkeit sicherten. Es ist nun ein Weg gefunden worden, der leicht und in vorzüglicher Ausbeute zu einer Diamidonaphtolsulfosäure führt. Erhitzt man die beim Sulfoniren der Amidonaphtolmonosulfosäure R des vernichteten Patents Nr. 53076 entstehende $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtoldisulfosäure mit Ammoniak unter Druck und verschmilzt die entstandene $\beta_1 \beta_2$-Naphtylendiamindisulfosäure mit Alkalien, so entsteht glatt und frei von Isomeren eine Diamidonaphtolsulfosäure folgender Constitution:



Beispiel: 100 kg $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure werden mit 200 kg Salmiakgeist von 30 Proc. Ammoniakgehalt zu einem dünnen Brei verrührt und acht Stunden lang im Druckkessel auf 185 bis 190^0 erhitzt. Das Reactionsproduct wird in 1000 Liter heissem Wasser gelöst und nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks mit Salzsäure übersättigt. Die ausgeschiedene freie Naphtylendiamindisulfosäure wird nach dem Erkalten filtrirt, gepresst und getrocknet. Sie bildet feine, farblose Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind, schwer dagegen in kaltem Wasser; leicht löslich, auch in kaltem Wasser, sind ihre Alkalisalze. Die wässerige Lösung der freien Säure zeigt eine rein blaue Fluorescenz, die der Alkalischmelze eine violettblaue. Mit Chlorkalklösung versetzt entsteht eine gelbbraune Färbung. Eisenchlorid verursacht keine Veränderung.

Zur Ueberführung der Naphtylendiamindisulfosäure in die Diamidonaphtolsulfosäure verfährt man zweckmässig wie folgt:

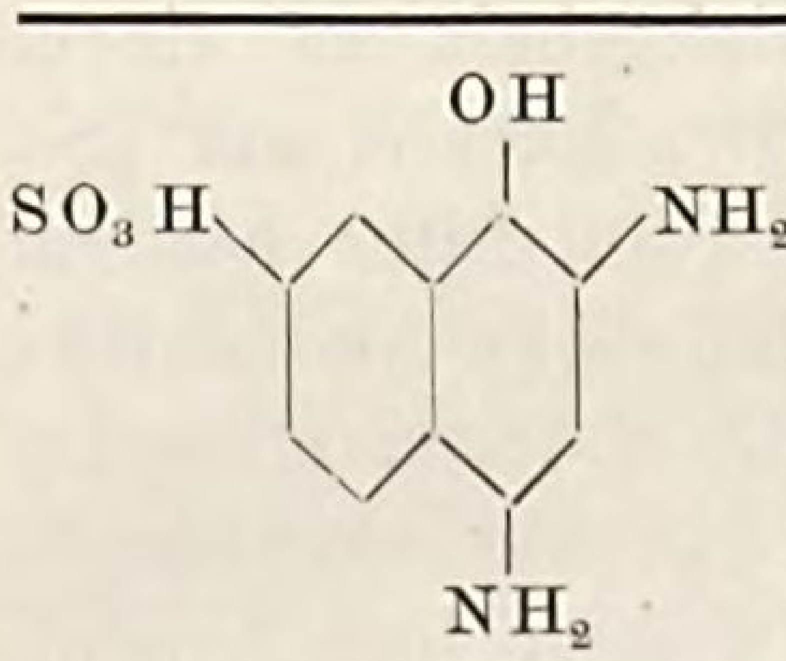
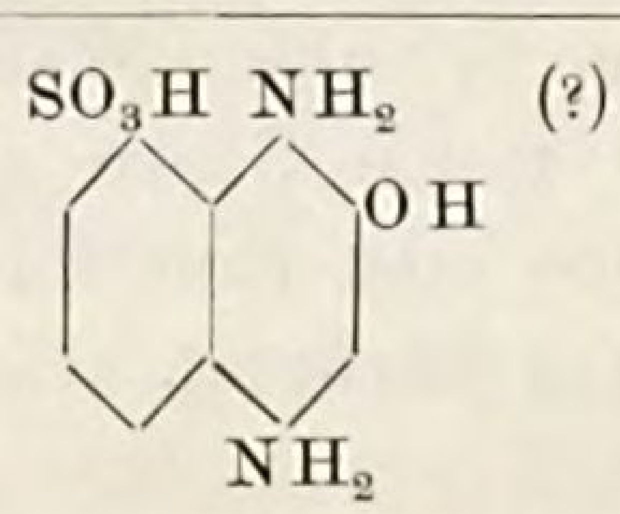
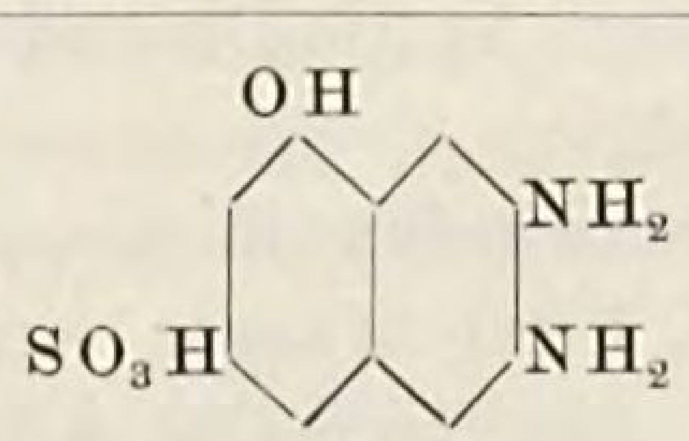
100 kg $\beta_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-$\beta_3 \alpha_4$-disulfosäure werden in einem offenen Schmelzkessel mit 250 kg Aetzkali und 25 Liter Wasser eine halbe Stunde lang bei 190 bis 200^0 verschmolzen. Die Schmelze wird hierauf in 1500 Liter Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert; die Diamidonaphtolsulfosäure scheidet sich in schwach braun gefärbten Nädelchen aus, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich mit schwach blauvioletter Fluorescenz. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die neue Säure sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung zu sehr kräftigen Farbstoffen. Die auf

diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind nicht identisch, die Nüancen der in alkalischer Lösung dargestellten Farbstoffe sind röther bezw. blauer als diejenigen der in saurer Lösung gebildeten. Die durch Combination in saurer Lösung erhaltenen Farbstoffe vermögen in alkalischer Lösung noch ein zweites Molecül einer Diazoverbindung aufzunehmen unter Bildung von Disazofarbstoffen.

Wird die Diamidonaphtolsulfosäure mit salpetriger Säure versetzt, so entsteht eine Azimidoverbindung, welche sich wie eine Naphtolsulfosäure verhält. Bei der Combination mit Diazoverbindungen liefert sie Farbstoffe, deren Nüancen röther bezw. blauer sind als diejenigen der entsprechenden Farbstoffe aus der Diamidonaphtolsulfosäure.

Die Verschmelzung der Naphtylendiamindisulfosäure zu Diamidonaphtolmonosulfosäure kann mit gleichem Erfolg auch in geschlossenem Gefäss bezw. unter Druck vorgenommen werden.

Die Diamidonaphtolsulfosäure soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. Die Verschiedenheit der nach dem beschriebenen Verfahren entstehenden Säure und den oben erwähnten Isomeren ergiebt sich aus nachstehender Nebeneinanderstellung.

Constitution	Literatur	Verhalten gegen Diazoverbindung	Salpetrige Säure	Eisenchlorid	Salze
	Lauterbach (Ber. 14, 2028), durch Reduction von Naphtolgelb S	kein Farbstoff	Zersetzung	Imidoverbindung; rothe, krystallinische Fällung	giebt ein Chlorhydrat
	Nietzki, Zübelen (Ber. 22, 453), durch Reduction von Croceïngelb	kein Farbstoff	Diazoverbindung	Imidoverbindung; grüne Nadeln	giebt ein Chlorhydrat
	Nach dem Verfahren vorliegenden Patents	liefert Farbstoffe	Azimidoverbindung	Brauner Niederschlag	giebt kein Chlorhydrat

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\beta_1\beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure, darin bestehend, dass man die beim Sulfoniren der Amidonaphtolmonosulfosäure R des vernichteten Patents Nr. 53076 entstehende $\beta_1\beta_2$-Amidonaphtoldisulfosäure mit Ammoniak unter Druck erhitzt und die entstandene $\beta_1\beta_2$-Naphtylendiamindisulfosäure mit Alkalien verschmilzt.

Nr. 89242. Cl. 12. Darstellung von $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure (Gelbsäure).

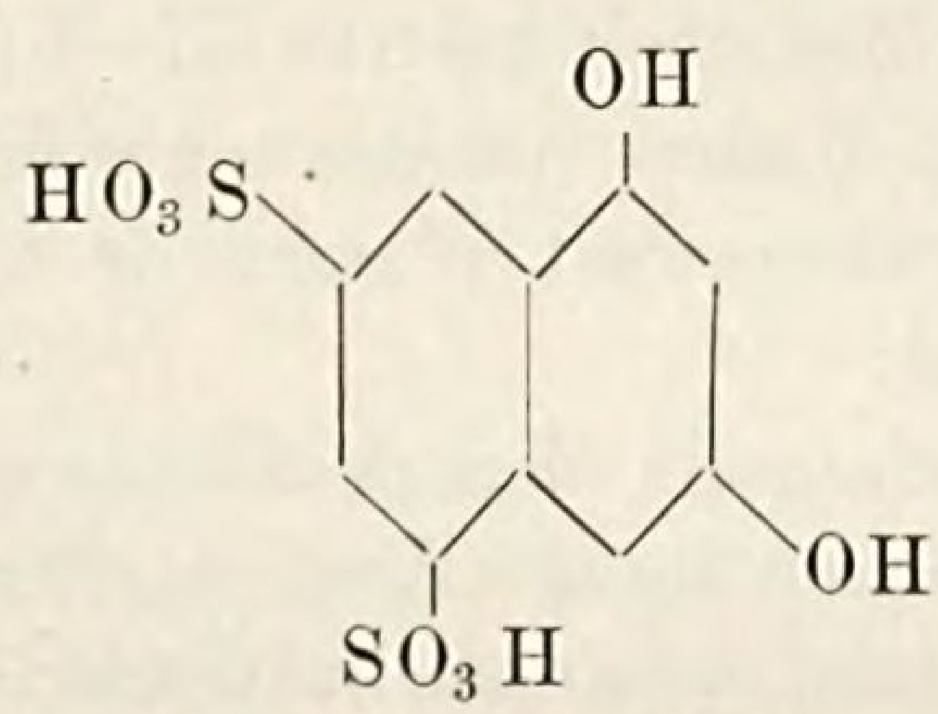
Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 14. März 1895 ab.

Wenn man die β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure C mit sulfirenden Agentien behandelt und die so entstehende neue β-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien verschmilzt, gelangt man zu einer Amidonaphtoldisulfosäure, die beim Erhitzen mit Wasser unter Ammoniakabspaltung und ohne dass eine Sulfogruppe eliminirt wird, glatt in eine Disulfosäure des Naphtoresorcins, und zwar in die in der Patentschrift Nr. 79054 beschriebene „Gelbsäure" übergeht.

Diese Säure wird auf diesem neuen Wege völlig rein einheitlich gewonnen, während sie nach dem Verfahren des Patents Nr. 79054 im Gemisch mit einer isomeren Säure erhalten wird, von der sie erst abgetrennt werden muss.

Durch diese neue Bildungsweise ist zugleich die Constitution der Gelbsäure aufgeklärt. Da zu ihrer Darstellung nämlich einerseits die $\beta_1\beta_3$-Naphtalindisulfosäure, andererseits die β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure Verwendung finden kann, müssen in ihr die Substituenten folgende Stellungen einnehmen:



Die Entstehung der Gelbsäure auf diesem Wege war nicht zu erwarten. Denn wenn auch in der Patentschrift Nr. 49857 gezeigt wurde, dass die o-Amidonaphtolsulfosäuren beim Erhitzen mit Wasser in die entsprechenden Sulfosäuren des β-Naphtohydrochinons übergehen, so war doch die Uebertragung dieser Reaction auf m-Amidonaphtolderivate nicht selbstverständlich, da die o- und p-Derivate bekanntlich eine Sonderstellung einnehmen. Auch findet bei Anwendung der bei dem Verfahren des Patents Nr. 49857 benutzten Temperatur keine Einwirkung des Wassers auf die m-Amidonaphtoldisulfosäure statt und auch umgekehrt liefert die o-Amidonaphtoldisulfosäure beim Erhitzen mit Wasser auf die im vorliegenden Fall angewendete Temperatur (über 200°) nicht die Dioxynaphtalindisulfosäure, sondern unter Abspaltung beider Sulfogruppen $\alpha_1\beta_1$-Dioxynaphtalin.

Man hätte von vornherein annehmen müssen, dass aus der m-Amidonaphtoldisulfosäure beim Erhitzen mit Wasser auf Temperaturen über 200° eine Sulfogruppe eliminirt werde, nachdem in der Patent-

schrift Nr. 78 603 gezeigt worden war, dass die C-Säure hierbei nicht nur eine Substitution der Amidogruppe durch Hydroxyl erleidet, sondern auch eine Sulfogruppe verliert und in die β_1-Naphtol-α_2-sulfosäure übergeht. Hiernach war die Entstehung einer Dioxynaphtalindisulfosäure und insbesondere der Gelbsäure auf dem hier eingeschlagenen Wege nicht vorauszusehen.

Das Ausgangsmaterial, die Amidonaphtoldisulfosäure kann in folgender Weise erhalten werden:

β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure wird (in Form eines sauren Salzes) in die vierfache Menge rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die Mischung auf 80 bis 90° und schliesslich auf 120° erhitzt, bis eine herausgenommene, mit Wasser aufgekochte Probe nach dem Diazotiren beim Kuppeln mit Schäffer'schem Salz einen rothgelben, nicht aussalzbaren Farbstoff giebt. Dann wird die Sulfirungsmasse auf Eis gegossen und in üblicher Weise durch Kalken das Calciumsalz und daraus mit Soda das neutrale Natriumsalz gewonnen, dessen Lösung nach dem Concentriren auf Zusatz von Salzsäure das saure Natriumsalz der β-Naphtylamintrisulfosäure ausfallen lässt. Ein Theil dieses Salzes wird hierauf mit 1 Thl. Wasser und 1,5 Thln. Natron acht Stunden lang im Autoclaven auf 170 bis 180° erhitzt und die erhaltene Schmelze nach dem Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure angesäuert, wobei sich das saure Natriumsalz der Amidonaphtoldisulfosäure aus der noch heissen Flüssigkeit ausscheidet.

Die Ueberführung dieser Amidonaphtoldisulfosäure oder ihrer sauren Salze durch Erhitzen mit Wasser in die Gelbsäure geschieht nach folgendem Beispiel:

1 Thl. saures Natriumsalz der β_1-Amido-α_2-naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure wird mit der fünffachen Menge Wasser (oder schwach angesäuertem Wasser) acht Stunden lang in einem im Oelbade sitzenden Autoclaven auf 210 bis 220° (Temperatur im Oel) erhitzt, wobei der Druck etwa vier Atmosphären beträgt. Dabei wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Die resultirende Flüssigkeit wird nun etwas eingedampft und die Dioxysäure mit Chlorkalium als schwer lösliches saures Kaliumsalz abgeschieden. Dasselbe krystallisirt in derben, gut ausgebildeten Prismen und giebt mit den Diazoverbindungen der Monamine und Nitroamine der Benzolreihe gelbe Farbstoffe, kurz, die Säure zeigt alle Eigenschaften der in der Patentschrift Nr. 79 054 beschriebenen Gelbsäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_2$-Dioxynaphtalin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure (Gelbsäure) bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man die β_1-Amido-α_2-naphtol-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure oder ihre sauren Salze mit Wasser auf höhere Temperaturen erhitzt.

Nr. 88843. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure aus α_1-Naphtoläther-α_2-sulfosäure.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 14. März 1896 ab.

Die Darstellung der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure wird technisch nach folgenden drei Verfahren ausgeführt:

1. Durch Diazotiren der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure und Kochen der Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure.

2. Durch Verschmelzen der Naphthionsäure mit Aetznatron (Patent Nr. 46307).

3. Durch Sulfuriren des α-Naphtolcarbonats und Verseifen der Sulfosäure (Patent Nr. 80889).

Auch durch directes Sulfuriren von α-Naphtol soll in untergeordneter Menge die $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure entstehen; technisch ausführbar ist dieses Verfahren nicht.

Es hat sich nun gezeigt, dass die von Maicopar zuerst hergestellte, beim Sulfuriren von α-Naphtoläthyläther entstehende einheitliche Monosulfosäure, welche von P. Heermann, Jorn. f. pr. Chem. **49**, 130, als $\alpha_1\alpha_2$-Naphtoläthersulfosäure erkannt wurde, beim Erhitzen mit Natronlauge, am besten im geschlossenen Kessel, leicht und quantitativ in Naphtolsulfosäure übergeht.

Es war dies nicht vorauszusehen. Da nach den Angaben Heermann's die Aethoxylgruppe sogar gegen alkoholisches Kali sich als sehr beständig erwies, musste man erwarten, dass bei energischer Behandlung mit wässeriger Natronlauge eher die Sulfogruppe abgespalten würde.

Beispiel: 100 kg Natronsalz der α-Naphtoläthyläthermonosulfosäure werden mit 120 kg einer 50 proc. Natronlauge acht bis zehn Stunden im Druckkessel auf 240° erhitzt. Nach dem Erkalten des Kessels wird die Schmelze mit ca. 500 Liter heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure eben angesäuert. Beim Erkalten krystallisirt die meiste Naphtolsulfosäure in weissen Massen heraus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure, darin bestehend, dass man die α_1-Naphtoläther-α_2-sulfosäure mit Natron- oder Kalihydrat mit oder ohne Anwendung von Druck auf Temperaturen von 220 bis 240° erhitzt.

Nr. 89539. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-β_1-carbonsäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 5. December 1894 ab.

Die in der Patentschrift Nr. 84 653 beschriebene Dioxynaphtoëmonosulfosäure zeigt das auffällige Verhalten, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht, wie man erwarten sollte, die Carboxyl-, sondern die Sulfogruppe abzuspalten unter Bildung einer neuen Dioxynaphtalincarbonsäure.

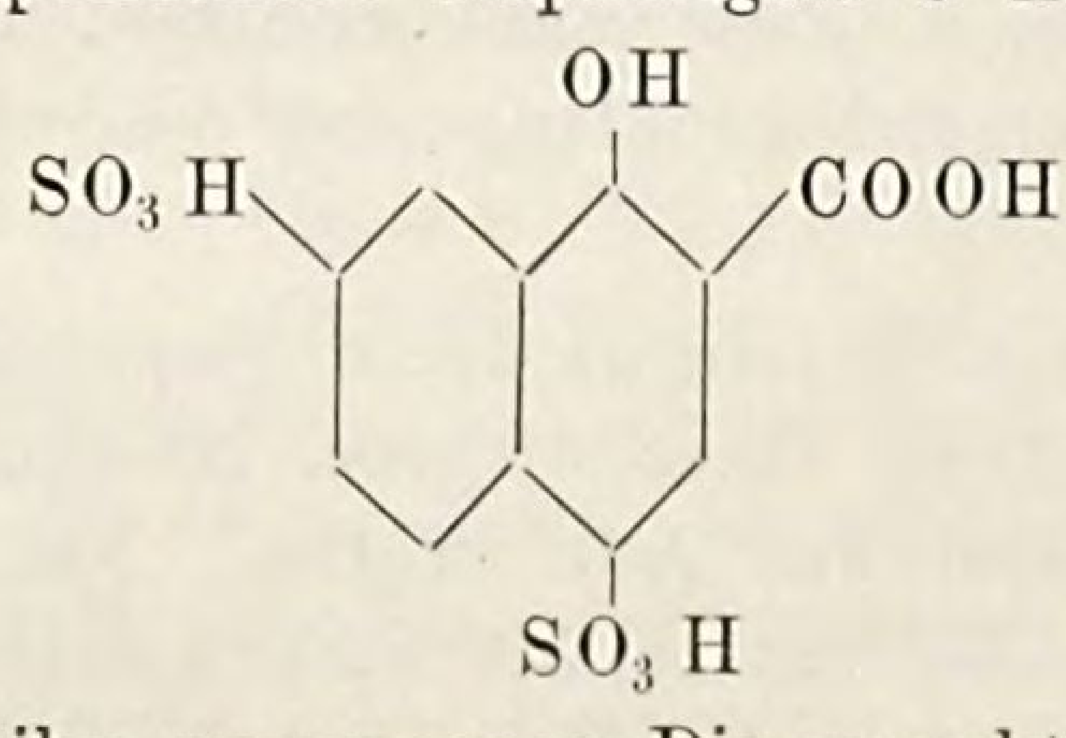
Beispiel zur Darstellung.

Die durch Verschmelzen der Oxynaphtoëdisulfosäure mit 3 bis 4 Thln. Alkali bei 250 bis 290° in üblicher Weise gewonnene Dioxynaphtoëmonosulfosäure wird mit ca. 5 Thln. einer 15 bis 20 proc. Salzsäure 10 bis 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht, alsdann wird filtrirt und der Rückstand durch Auskochen mit Wasser von etwa noch unveränderter Sulfosäure befreit. Die in Wasser unlösliche Dioxynaphtoësäure krystallisirt aus Eisessig nach Zusatz von etwas Wasser in centimeterlangen farblosen Nadeln.

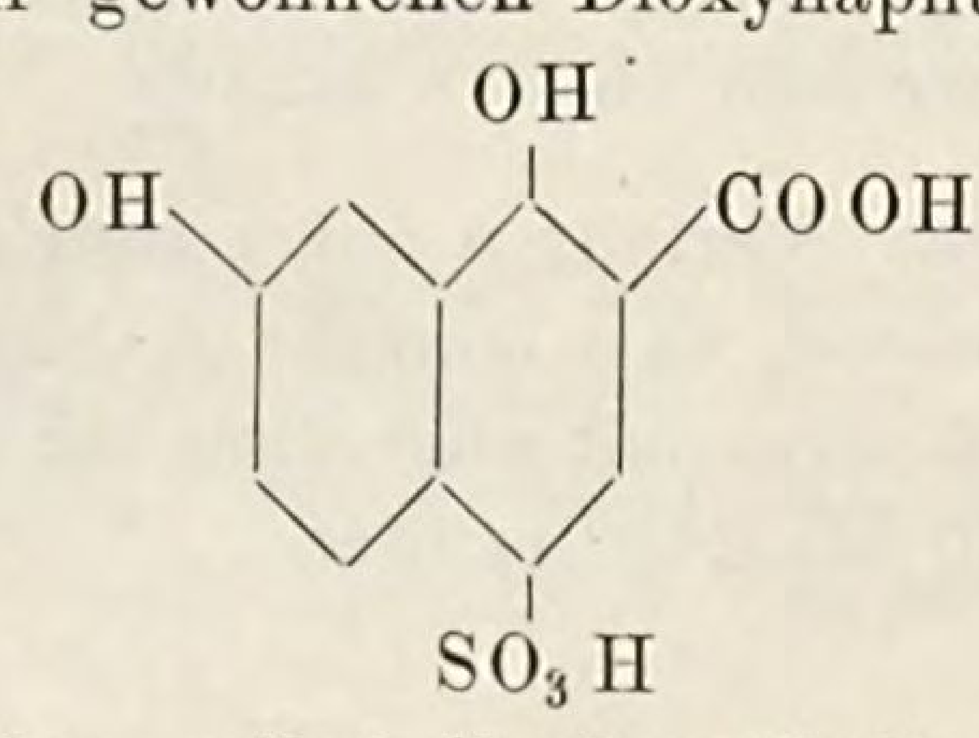
Berechnet für $C_{10}H_5<^{COOH}_{(OH)_2}$		Gefunden
C . .	64,2	64,3 Proc.
H . .	3,9	4,2 Proc.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 222°.

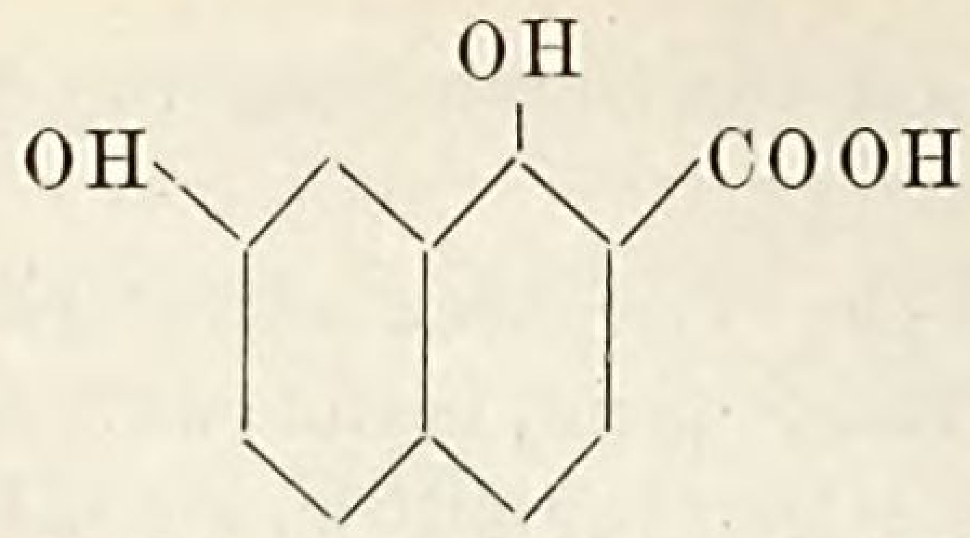
Die Constitution der neuen Säure ergiebt sich aus der Constitution des Ausgangsmaterials. Da die α-Oxynaphtoëdisulfosäure bei der Behandlung mit Salpetersäure Naphtolgelb S liefert, so ist ihr die Constitution



und mithin der aus ihr gewonnenen Dioxynaphtoëmonosulfosäure die Constitution

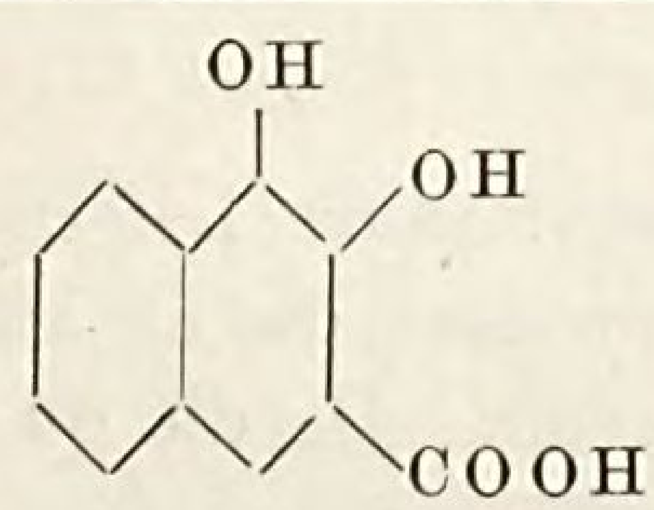
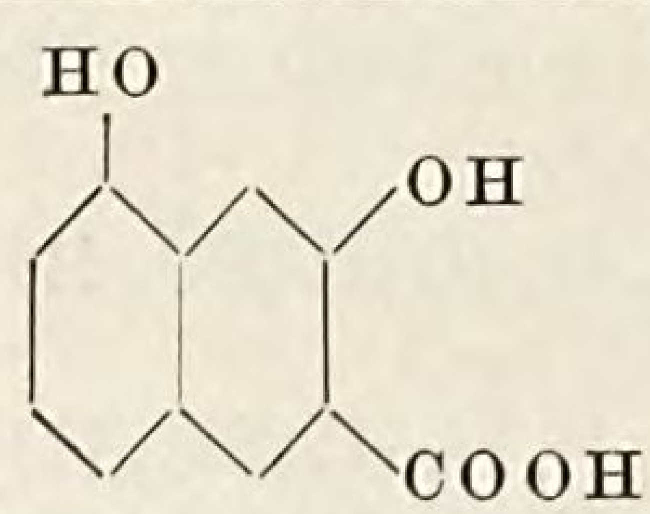
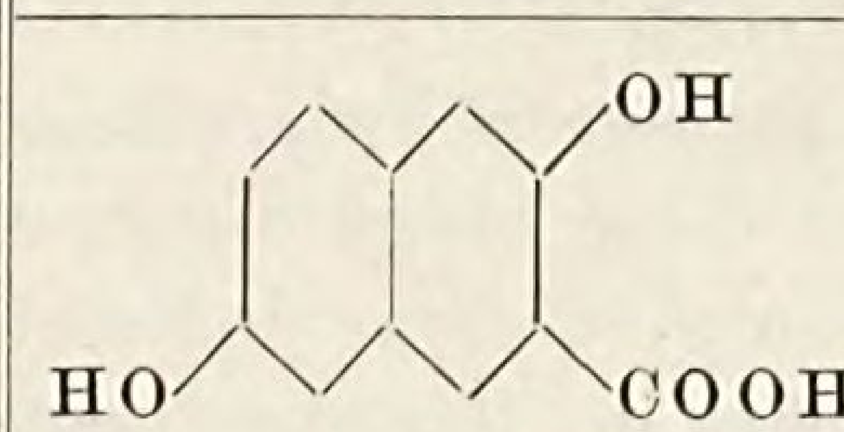
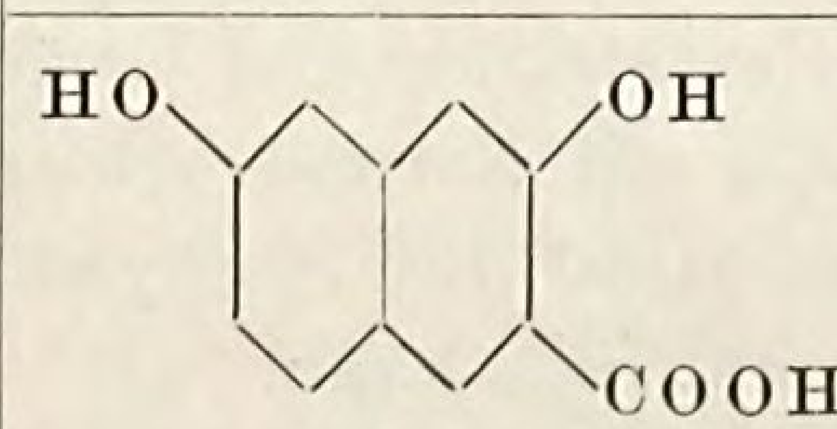
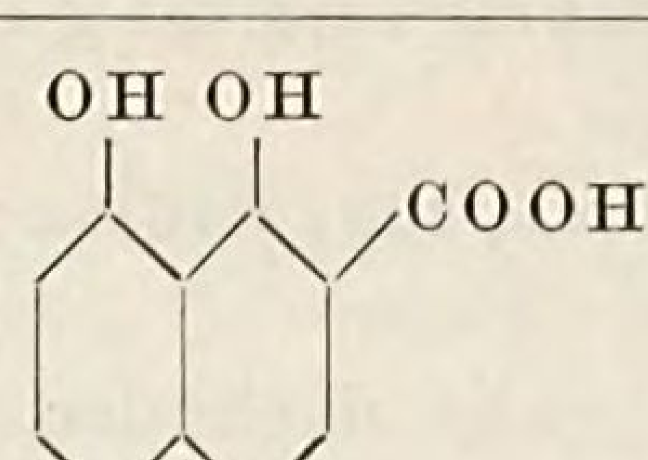
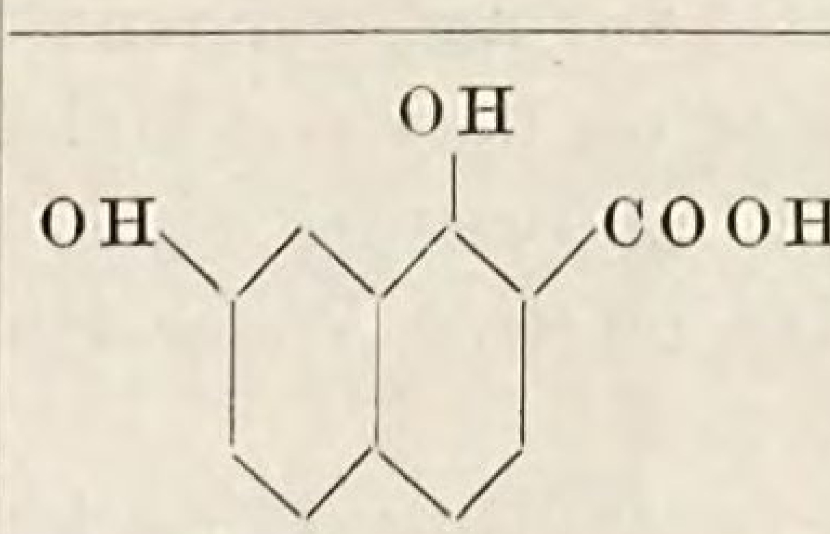


und der Dioxynaphtoësäure selbst die Constitution



zuzuschreiben. Die Säure ist verschieden von den bisher bekannten Isomeren, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Dioxynaphtalincarbonsäure.

Entstehung	Wahrscheinliche Constitution	Aussehen	Schmelzpunkt
aus β-Naphtohydrochinonnatrium und Kohlensäure (Schmitt und Möhlau, Ber. 26, 3066) oder aus Amidonaphtolcarbonsäure (Patent Nr. 77998)		gelbes, sandiges Pulver	223°
aus β-Oxynaphtoësulfosäure S in der Alkalischmelze (Patent Nr. 69357)		gelbliche Nadeln	265—267°
aus β-Oxynaphtoësulfosäure L in der Alkalischmelze (Patent Nr. 69357)		gelbe Nadeln	225—228°
aus $\beta_1\beta_4$-Dioxynaphtalinnatrium und Kohlensäure (Schmidt und Heiden, Ber. 26, 1117)		gelblich-weisse verfilzte Nädelchen	254—256°
aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinnatrium und Kohlensäure (Patent Nr. 55414)		—	170—173°
aus $\beta_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinnatrium und Kohlensäure (Patent Nr. 55414)	?	—	190—195°
aus $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfo-β_1-carbonsäure durch Abspalten der Sulfogruppe, vorliegendes Patent		farblose Nadeln	222°.

Die neue Säure soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1 \beta_4$-Dioxynaphtalin-β_1-carbonsäure, darin bestehend, dass man die im Patent Nr. 84653 beschriebene Dioxynaphtoëmonosulfosäure oder deren Salze mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt.

Nr. 88434. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Methylen-γ-amidonaphtolsulfosäure.

Dr. E. Froehlich in Pabianice.

Vom 3. August 1895 ab.

Die γ-Amidonaphtolsulfosäure liefert beim Behandeln mit Formaldehyd ein Condensationsproduct, das als Methylen-γ-amidonaphtolsulfosäure bezeichnet werden soll. Da die quantitative Ueberführung der einen in die andere Säure nur bei Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd gelingt, so kann man zweifelhaft sein, ob der Methylen-γ-säure die Formel

$$1. \quad C_{10}H_5(OH)(SO_3H)N.CH_2$$

oder

$$2. \quad \begin{matrix} C_{10}H_5(OH)(SO_3H)NH \\ C_{10}H_5(OH)(SO_3H)NH \end{matrix} \!\!> CH_2$$

zukommt. Wegen der grossen Schwierigkeit, die Substanz in reinem Zustande zu erhalten, ist diese Frage durch die Elementaranalyse nicht zu entscheiden. Dagegen giebt eine indirecte Analyse nach Trillat (Ueberführung des nicht in Reaction getretenen Aldehyds durch Ammoniak in Hexamethylentetramin und Zurücktitriren des überschüssig angewendeten Ammoniaks mit Normal-Schwefelsäure) einen völlig befriedigenden Aufschluss, dass die Methylen-γ-säure nur nach der Formel II zusammengesetzt sein kann.

Angew. 23,9000 g γ-Säure, 14,5058 g CH_2O, 8,7000 g NH_3. Verbr. 220,0 cc N.-Schwefelsäure.

(Nach Formel I erforderlich 256,1 cc, nach Formel II 222,8 cc N.-Schwefelsäure.)

Für die Formel II spricht nach der Ansicht des Erfinders auch noch der Umstand, dass die Methylen-γ-säure mit Leichtigkeit eine Nitrosoverbindung bildet und dass sie ferner mit Diazokörpern, die sich nicht von einem Paradiamin ableiten, Farbstoffe liefert, welche sich durch entschiedene Affinität zur ungebeizten Baumwollfaser auszeichnen, woraus hervorzugehen scheint, dass das Molecül eines direct ziehenden Baumwollfarbstoffes nicht nothwendig einen Paradiaminrest enthalten muss, sondern nur auf irgend eine Weise symmetrisch gebaut zu sein braucht.

Die Darstellung der Methylen-γ-säure kann bei gewöhnlicher oder

erhöhter Temperatur geschehen. Im ersten Fall ist ein grösserer Ueberschuss an Aldehyd (die fünf- bis achtfache Menge der Theorie) und längere Einwirkungsdauer erforderlich, welche je nach der Concentration des Aldehyds eine bis sechs Stunden beträgt, dagegen ist im zweiten Fall auch bei geringem Ueberschuss an Aldehyd und starker Verdünnung die Reaction binnen wenigen Minuten beendigt.

Die Vollendung der Reaction wird stets daran erkannt, dass eine der Mischung entnommene, mit Salzsäure und Nitrit versetzte Probe mit Sodalösung nur noch eine schwach röthliche Färbung giebt, während eine auftretende Violettfärbung das Vorhandensein unveränderter γ-Säure anzeigen würde.

Die beste Methode, die Methylen-γ-säure darzustellen, ist folgende (indessen können Temperatur, Menge des Aldehyds und des Wassers in weiten Grenzen variirt werden): Eine Lösung von 26,1 Thl. γ-amidonaphtolsulfosaurem Natrium in 70 Thln. Wasser wird mit der theoretischen Menge Salzsäure zur Abscheidung der freien γ-Säure versetzt. Man fügt weitere 150 Thle. Wasser zu, bringt die Mischung durch Einleiten von directem Dampf auf 50 bis 60^0 und lässt nunmehr unter gutem Umrühren 12 Thle. 41 proc. Formaldehydlösung, am besten unter die Oberfläche der Flüssigkeit, schnell dazu fliessen.

Die grauweisse Farbe der Suspension geht in eine bräunlich-rothe über. Die Bildung der Methylen-γ-säure ist binnen wenigen Minuten vollendet. Nachdem man sich von dem quantitativen Verlauf der Reaction durch Ausführung der vorhin erwähnten Nitrit- und Sodaprobe überzeugt hat, kühlt man die Mischung durch Zugabe von Eis wieder auf gewöhnliche Temperatur ab, neutralisirt mit Soda und gewinnt so eine für Kuppelungen gebrauchsfertige Lösung von methylen-γ-saurem Natrium.

Die freie Säure zeigt in ihrer wässerigen Suspension (ebenso wie die concentrirte wässerige Lösung ihres Natriumsalzes) eine starke Neigung zur Gallertbildung und ist nur durch Zugabe von Kochsalz in filtrirfähigen Zustand zu versetzen. Getrocknet stellt sie ein braunes Pulver dar. Die Methylen-γ-säure soll zur Herstellung von Azofarbstoffen dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Methylen-γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass man γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Formaldehyd behandelt.

Nr. 89061. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von m-Naphtylendiamin bezw. Sulfosäuren desselben und Triamidonaphtalin.

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 4. December 1894 ab.

In der Patentschrift Nr. 75296 und den Zusatzpatenten Nr. 76414 77866, 78854 ist die Darstellung von zweifach substituirten m-Naph-

tylendiaminsulfosäuren geschützt. Diese werden durch Erhitzen von solchen Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren mit Anilin und salzsaurem Anilin gebildet, die zum mindesten eine Sulfogruppe in der m-Stellung zur Amidogruppe enthalten. Bei dieser allgemein gültigen Reaction wird stets die in der m-Stellung befindliche Sulfogruppe unter Abspaltung von schwefliger Säure durch die Phenylamidogruppe ersetzt.

Ein nicht so gleichmässiges Verhalten zeigen die analog constituirten Naphtylaminsulfosäuren beim Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak.

Die β_1-Naphtylamin-$\alpha_2\alpha_4$-disulfosäure (Patent Nr. 65997) ist selbst nach 36 stündigem Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak kaum verändert. Ebensowenig wird nach den Angaben der Patentschriften Nr. 62964 und 72222 beim Erhitzen m-substituirter Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak eine Sulfogruppe abgespalten.

Hingegen hat sich gezeigt, dass beim Erhitzen von α-Naphtol- bezw. α-Naphtylamin-m-monosulfosäure mit Ammoniak auf höhere Temperatur unter Druck stets m-Naphtylendiamin gebildet wird.

Werden solche α-Naphtol- oder α-Naphtylamindisulfosäuren, die sich von der Naphtylamin- bezw. Naphtol-m-sulfosäure in der Weise ableiten, dass sie die zweite Sulfogruppe im nicht substituirten Benzolring enthalten, derselben Reaction unterworfen, so resultiren Sulfosäuren des m-Naphtylendiamins.

Wenn die Naphtol- bezw. Naphtylamin-m-sulfosäure im nicht substituirten Benzolring an Stelle der zweiten Sulfogruppe einen OH- oder NH_2-Rest enthalten, so resultiren Triamidonaphtaline.

Beispiel I.

56 kg α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure (Patent Nr. 64979) werden mit 20 kg Natronlauge 40° B., ca. 75 kg Salmiak und ca. 200 kg Ammoniak von 22 Proc. NH_3 8 bis 20 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Die Schmelze wird alsdann mit Schwefelsäure angesäuert, wobei schweflige Säure entweicht. Das Sulfat des Naphtylendiamins scheidet sich bereits in der Wärme ab. Es ist ziemlich schwer in Wasser löslich und krystallisirt in kurzen Nädelchen. Viel leichter ist das salzsaure Salz löslich. Mit salpetriger Säure erhält man eine gelbgefärbte Lösung. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich das Naphtylendiamin zu braunen Farbstoffen.

In diesem Beispiele kann die α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure durch die entsprechende Naphtolsulfosäure (Patent Nr. 57910) ersetzt werden.

Beispiel II.

65 kg α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 38281) werden in einem Autoclaven mit 30 kg Natronlauge, ca. 50 kg Salmiak und 300 kg Ammoniak 8 bis 20 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Die Schmelze wird heiss mit Schwefelsäure angesäuert und filtrirt. Aus dem Filtrate krystallisirt in Nadeln die $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure aus.

Dieselbe ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Aus den leicht löslichen Alkalisalzen wird mit verdünnten Mineralsäuren die Säure ausgefällt. Dieselbe wird durch salpetrige Säure in eine gelbgefärbte Diazoverbindung übergeführt. Mit den Diazoverbindungen der Monoamine vereinigt sich die Naphtylendiaminsulfosäure zu braunen, mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine zu rothen Farbstoffen. In diesem Beispiele kann die α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (Patent Nr. 27346) ersetzt werden.

Verwendet man die α_1-Naphtol- bezw. Naphtylamin-$\beta_2\alpha_4$-disulfosäure (Patent Nr. 45776), so erhält man die m-Naphtylendiamin-α_4-sulfosäure; dieselbe krystallisirt in Blättchen, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser nur wenig löslich. Die wässerige Lösung der Salze fluorescirt grün, ein Tropfen Eisenchlorid erzeugt eine rothbraune Färbung.

Durch dieselbe Operation erhält man aus α_1-Naphtol- bezw. α_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure (Patent Nr. 27346) die m-Naphtylendiamin-β_4-sulfosäure; diese ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich. Aus verdünnten wässerigen Lösungen der Salze wird mit verdünnter Salzsäure die Säure in Nadeln ausgefällt. Eisenchlorid erzeugt eine rothbraune Färbung.

Beispiel III.

65 kg $\alpha_1\beta_3$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure (Patent Nr. 63015) werden mit ca. 20 kg Natronlauge, ca. 75 kg Salmiak und ca. 300 kg Ammoniak 8 bis 20 Stunden auf 160 bis 180° im Autoclaven erhitzt. Man säuert mit Schwefelsäure die Schmelze an, vertreibt die schweflige Säure und filtrirt. Das Sulfat des Triamidonaphtalins krystallisirt in feinen Nadeln aus. Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich, während das salzsaure Salz und die freie Base in Wasser äusserst leicht löslich sind. Mit Nitrit erhält man in saurer Lösung eine tief braune Färbung.

Sämmtliche nach dem Verfahren dargestellten Producte werden zur Darstellung entweder von Azo- oder von Azinfarbstoffen verwendet, die durch grosse Farbstärke und gute Echtheit ausgezeichnet sind. Beim Erhitzen mit einem Gemisch aromatischer Monoamine und deren Salze, z. B. Anilin und salzsaurem Anilin, erhält man phenylirte Producte bezw. deren Homologe.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung vom m-Naphtylendiamin bezw. von Sulfosäuren desselben, darin bestehend, dass α-Naphtol- bezw. α-Naphtylamin-m-sulfosäuren oder α-Naphtol- bezw. α-Naphtylamindisulfosäuren, in denen eine Sulfogruppe in der m-Stellung zur OH- bezw. NH_2-Gruppe steht, während die zweite Sulfogruppe im nicht durch Hydroxyl oder Amid substituirten Benzolring enthalten ist, mit Ammoniak unter Zusatz von Salmiak auf höhere Temperatur erhitzt werden.

2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von:
 α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure,
 α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure,
 α_1-Naphtylamin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure,
 α_1-Naphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure,
 α_1-Naphtylamin-$\beta_2\,\alpha_4$-disulfosäure,
 α_1-Naphtol-$\beta_2\,\alpha_4$-disulfosäure,
 α_1-Naphtylamin-$\beta_2\,\beta_4$-disulfosäure,
 α_1-Naphtol-$\beta_2\,\beta_4$-disulfosäure.
3. Verfahren zur Darstellung von Triamidonaphtalin, darin bestehend, dass solche Derivate der gemäss Anspruch 1. verwendeten α-Naphtol- bezw. α-Naphtylamin-m-sulfosäure, die im zweiten, dem nicht meta-substituirten Benzolring eine Hydroxyl- oder Amido- (NH_2-) Gruppe enthalten, mit Ammoniak unter Druck mit oder ohne Zusatz von Salmiak auf höhere Temperatur erhitzt werden.
4. Die Ausführungsform des unter 3. geschützten Verfahrens unter Verwendung von $\alpha_1\,\beta_3$-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure.

Specielle Beschreibung einzelner Derivate der Naphtalinreihe.

Von einer Besprechung sämmtlicher bisher dargestellter Naphtalinderivate kann an dieser Stelle als nicht in den Rahmen dieses Werkes gehörig, um so mehr abgesehen werden, als durch verschiedene umfassende Nachschlagewerke (namentlich die tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate von F. Reverdin und H. Fulda 1894) das Aufsuchen der einzelnen Verbindungen wesentlich erleichtert ist. Im Folgenden sind daher nur diejenigen Derivate näher beschrieben, die eine technische Verwendung gefunden haben oder zu einer solchen (namentlich in Patentschriften) vorgeschlagen wurden.

α-Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$. Von den zahlreichen Bildungsweisen dieser Verbindung (aus Naphtalinchlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, und alkoholischem Kali, aus α-Nitronaphtalin resp. α-Naphtalinmonosulfosäure und Phosphorchlorid, aus α-Diazonaphtalinchlorid u. a.) ist nur eine technisch brauchbar; sie besteht in der Einwirkung von 1 Mol. Chlor auf Naphtalin in der Hitze (Rymarenko, Journ. russ. chem. Ges. 8, 141), doch bildet sich beim Einleiten von Chlor in siedendes Naphtalin neben unverändertem Naphtalin und Monochlornaphtalin gleichzeitig ziemlich viel Dichlornaphtalin und die Darstellung wird nach einer (versagten) Patentanmeldung von K. Oehler (O. 1921 vom 3. Juni 1893) zweckmässig bei niedrigerer Temperatur, 90 bis 100°, unter Zusatz von etwa 3 Proc. Eisen resp. Eisenchlorür als Chlorüberträger vorgenommen. Man chlorirt, bis etwas mehr als die theoretische Gewichtszunahme erreicht ist und reinigt das mit Wasser gewaschene und getrocknete Product durch Destillation. Die bei 250 bis 280° übergehenden Antheile enthalten noch ca. 5 bis 10 Proc. Dichlornaphtalin, sind aber für die technische Verwendung rein genug.

Chlornaphtalin bildet eine bei 263° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,19, die beim Behandeln mit Schwefelsäure in verschiedene isomere Mono-, Di- und Trisulfosäuren übergeführt werden kann, deren Darstellung in dem D. R.-P. Nr. 76230, 76396, S. 353, beschrieben ist. Letztere lassen sich durch Erhitzen mit Ammoniak in α-Naphtylaminsulfosäuren, mit Aetznatron in Naphtolsulfosäuren überführen (siehe darunter), doch scheint diese Methode besondere technische Vortheile nicht zu bieten und die Darstellung von Chlornaphtalin ist daher bis jetzt eine geringfügige, da eine andere Verwendung zunächst nicht vorliegt.

Ausschliesslich theoretisches Interesse beanspruchen vorläufig auch das β-Chlornaphtalin, sowie die zahlreichen Di- und Trichlornaph-

taline, bezüglich derer auf die Fachliteratur verwiesen sei. Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, ist als Ausgangsproduct zur Darstellung von Phtalsäure an anderer Stelle beschrieben.

α-**Nitronaphtalin**, $C_{10}H_7NO_2$. Erstes und ausschliessliches Reactionsproduct bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,33) auf Naphtalin (Laurent, Ann. chim. **59**, 378; Piria, Ann. **78**, 32; Beilstein und Kuhlberg, Ann. **169**, 83), das hierbei wesentlich leichter reagirt als Benzol. Die technische Darstellung erfolgt ausschliesslich unter Anwendung von Salpeterschwefelsäure.

In Folge der leichteren Bildung höher nitrirter Naphtaline resp. von Oxydationsproducten ist hierbei ein vorsichtigeres Arbeiten (Regulirung der Temperatur resp. Anwendung einer verdünnten Nitrirsäure) erforderlich als beim Nitrobenzolprocess, dessen Apparatur im Wesentlichen beibehalten wird.

O. N. Witt [Chem. Ind. **10** (1887), 217] beschreibt die technische Darstellung des Nitronaphtalins in folgender Weise:

250 kg feingepulvertes und gesiebtes Naphtalin werden allmählich unter Umrühren in eine Mischung von 200 kg Salpetersäure von 40^0 B., 200 kg Schwefelsäure von 66^0 B. und 600 kg einer von einer vorhergehenden Operation stammenden Abfallsäure eingetragen, wobei die Temperatur auf 45 bis 50^0 zu halten ist. Nach eintägiger Einwirkung lässt man in verbleiten Holzgefässen absitzen.

Nitronaphtalin scheidet sich beim Erkalten als Kuchen über der klaren Abfallsäure ab und wird durch Auskochen mit Wasser von etwas anhaftender Säure (event. auch Naphtalin) befreit. Man erhält beim Kaltrühren citronengelbe harte Granalien, die für die meisten Verwendungen rein genug sind.

Andere Angaben lassen die von Witt angegebene Verdünnung der Nitrirsäure mit Abfallsäure unnöthig erscheinen; so giebt C. Häussermann (Die Industrie der Theerfarbstoffe, Stuttgart 1881) auf 10 Thle. Naphtalin eine Mischung von 8 Thln. Salpetersäure, spec. Gew. 1,4, und 10 Thln. Schwefelsäure, 66^0 B., an, W. Harmsen (Die Fabrikation der Theerfarbstoffe, Berlin 1889) dieselbe Stärke der Nitrirsäure, wobei natürlich namentlich am Anfang ein sehr vorsichtiges Arbeiten erforderlich ist, um Dinitrirung zu vermeiden. Später ist es erforderlich, die Temperatur nicht unter 70^0 sinken zu lassen, um ein Erstarren der Masse zu verhindern, die für den Rührer verhängnissvoll werden und eine gleichmässige Mischung verhindern könnte.

Krystallisirt erhält man das Product am einfachsten durch Zusammenschmelzen mit ca. 10 Proc. Solvent-Naphta, mit welcher es eine lange flüssigbleibende, filtrirbare Lösung bildet, langsames Auskrystallisirenlassen und scharfes Abpressen als hellgelbes Krystallmehl. (Witt, l. c.)

In ganz reinem Zustande bildet das Nitronaphtalin gelbe glänzende Nadeln vom Schmelzp. 61^0, Siedep. 304^0, die sich in Aether,

Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig etc. sehr leicht, schwieriger in Petroleumäther und Alkohol lösen. Bei der Einwirkung von Brom entstehen gleichzeitig Additions- und Substitutionsproducte (Guareschi, Ann. **222**, 285), Chlorphosphor erzeugt α-Chlornaphtalin. Von Oxydationsmitteln führen es Chromsäure und Eisessig in Nitrophtalsäure und Nitrophtalid, Kaliumpermanganat in wässeriger Suspension in Nitrophtalsäure und Nitrophtalonsäuren über. Concentrirte und rauchende Schwefelsäure wirken bei höherer Temperatur vorzugsweise zersetzend unter Bildung amorpher dunkler Condensationsproducte, Schwefelsäurechlorhydrin wirkt dagegen glatt sulfurirend. Durch Reductionsmittel wird es in α-Naphtylamin übergeführt, beim Erhitzen mit Kalikalk bildet sich etwas Nitronaphtol.

Von grosser Wichtigkeit für die Farbenindustrie ist das Nitronaphtalin in erster Linie als Ausgangsproduct für die Gewinnung von α-Naphtylamin (durch Reduction mit Eisen- und Salzsäure). Es dient ferner technisch zur Darstellung von 1-5-Nitronaphtalinsulfosäure und von Dinitronaphtalinen.

Als solches findet es bisweilen (statt Dinitrokresol) Verwendung in der Oelindustrie, um die blaue Fluorescenz gewisser Oele zu verdecken.

Dinitronaphtaline. Durch weitere Einwirkung concentrirter Nitrirsäure auf Nitronaphtalin bildet sich zunächst ein Gemisch von zwei isomeren Dinitronaphtalinen von der Stellung 1-5 und 1-8 in wechselnden Mengen, und zwar scheint eine höhere Nitrirungstemperatur die Bildung von 1-5-, eine niedere die von 1-8-Dinitronaphtalin zu begünstigen (vergl. Chr. Gassmann, Ber. **29**, 1243, 1521). Ersteres überwiegt stets und kann fast ausschliesslich erhalten werden. Eine Trennung beider erfolgt auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton, welches die 1-5-Verbindung sehr schwer, 1-8 dagegen leicht aufnimmt. (Trennung von α-Nitronaphtalin durch Schwefelkohlenstoff.) Mit Uebergehung älterer Angaben (De Aguiar und Lautemann, Zeitschr. f. Chem. 1865, 365; Ber. **2**, 220; **5**, 370; Beilstein und Kurbatow, Ber. **13**, 353; Ann. **202**, 213) sei hier ein Verfahren wiedergegeben, das sich durch glatten und quantitativen Verlauf der Reaction auszeichnet. (Gassmann, l. c.)

128 g Naphtalin werden mit 110 g Salpetersäure von 61,7 Proc. HNO_3 zunächst kalt nitrirt, hierauf eine Nitrirsäure aus 300 g concentrirter Schwefelsäure, 100 g 60 proc. Schwefelsäureanhydrids und 150 g Salpetersäure (61,7 Proc.) sehr langsam unter guter Kühlung und Rühren zugegeben und $1^1/_2$ Tage unter Rühren sich selbst überlassen, wobei sich das anfangs ölige Mononitronaphtalin in sandiges Dinitronaphtalin verwandelt. Zum Schluss erwärmt man 12 Stunden auf dem Wasserbade, giesst in viel Wasser und filtrirt. Das hierbei in fast theoretischer Ausbeute gebildete Dinitronaphtalin (214 g) besteht aus ca. 30 bis 35 Proc. 1-8- und 70 bis 65 Proc. 1-5-Verbindung.

1-8-(β)-Dinitronaphtalin. Darstellung und Isolirung wie vorstehend beschrieben. Rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 170°, löslich in Benzol (zu 0,72 Proc.), Chloroform (1,1 Proc.), Eisessig, Aceton, geht mit concentrirter Schwefelsäure und Reductionsmitteln in Oxynaphtochinonderivate über, liefert beim Behandeln mit Bisulfit 1-8-Naphtylendiamintrisulfosäure (D. R.-P. Nr. 79577).

1-5-(α)-Dinitronaphtalin wird leicht rein erhalten durch Auskochen des rohen Nitrirungsgemenges mit Aceton, bis der Schmelzpunkt des Rückstandes auf 210 bis 212° gestiegen ist, und Umkrystallisiren aus kochendem Xylol. Sechsseitige Nadeln vom Schmelzpunkt 216°, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit concentrirter Schwefelsäure und Reductionsmitteln entsteht Naphtazarin. Bisulfit führt in Naphtylendiamindisulfosäure über (D. R.-P. Nr. 79577).

Beide Verbindungen werden technisch dargestellt und entweder als Gemenge oder nach vorangegangener Trennung auf Naphtazarin (Alizarinschwarz, siehe darunter) verarbeitet oder durch Reduction in die entsprechenden Naphtylendiamine übergeführt. Einige weitere Dinitronaphtaline (1-3, Liebermann, Ann. **183**, 274; 1-6-(7?), Graebe und Drews, Ber. **17**, 1172), die aus dinitrirten Naphtylaminen durch Elimination der Amidogruppe erhalten wurden, haben wegen ihrer mühsamen Darstellung technische Verwendung bisher nicht gefunden. Von Interesse ist die auffallende, der Bestätigung bedürftige Angabe von R. Pictet (Compt. rend. **116**, 815), dass bei der Nitrirung von Naphtalin bei 50 bis 60° neben Nitronaphtalin und 1-5-Dinitronaphtalin auch beträchtliche Mengen der 1-3-(?)-γ-Verbindung entstehen.

Die bei weiterer Nitrirung von 1-5- und 1-8-Dinitronaphtalin entstehenden Tri- und Tetranitronaphtaline (vergl. Aguiar, Ber. **5**, 372; Lautemann und Aguiar, Bull. soc. chim. **3**, p. 261; Beilstein und Kuhlberg, Ann. **169**, 96) besitzen vorläufig keine technische Verwendung. Nach neueren Untersuchungen von Will (Ber. **28**, 367) kommen den einzelnen Verbindungen folgende Formeln zu:

Trinitronaphtalin,	Schmp. 122° (α)	$NO_2 : NO_2 : NO_2$	= 1:3:5
„	Schmp. 154° (β)	$NO_2 : NO_2 : NO_2$	= 1:4:5
„	Schmp. 112° (δ)	$NO_2 : NO_2 : NO_2$	= 1:2:5
Tetranitronaphtalin,	Schmp. 194° (γ)	$NO_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2$	= 1:3:5:8
„	Schmp. 200° β	$NO_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2$	= 1:3:6:8
„	Schmp. 200° δ	$NO_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2$	= 1:2:5:8.

Das letzte Product ist deshalb von Interesse, weil das aus ihm erhältliche Tetramidonaphtalin ausserordentlich leicht in Naphtazarin übergeht. (Will, Ber. **28**, 2234.) Ueber Bromtetranitronaphtalin und seine Ueberführung in Tetranitronaphtol vergl. S. 38.

Naphtalinsulfosäuren.

Allgemeines. Die Veränderung, welche Naphtalin durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erfährt, wurde bereits 1826 von Faraday (Philos. Transact. 2, 140) beobachtet, die Beobachtung von Liebig und Wöhler (Pogg. Ann. 24, 169), sowie von Berzelius (ibid. 28, 9) vervollständigt. Doch ermöglichten erst die genaueren Untersuchungen von Merz (Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 394), Merz und Weith (Ber. 3, 195), Merz und Mühlhäuser (Ber. 3, 709) eine technische Verwerthung der Reaction, welche seither für die Farbenfabrikation in grösstem Maassstabe nach verschiedenen Richtungen hin nutzbar gemacht wurde.

Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Naphtalin bilden sich, wie bei fast allen aromatischen Verbindungen, Sulfosäuren, indem je nach den Versuchsbedingungen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch den Schwefelsäurerest SO_3H ersetzt werden. Die Structurverhältnisse des Naphtalins lassen hierbei die Bildung zahlreicher stellungsisomerer Säuren voraussehen, von denen einige in der That auch durch Variiren der Sulfurirungsbedingungen — Concentration der Schwefelsäure, Temperatur, Dauer der Einwirkung — mehr oder weniger einheitlich technisch gewonnen werden können. Die Feststellung der verwickelten Isomerieverhältnisse ist erst in den letzten Jahren gelungen, da die experimentellen Schwierigkeiten hier nicht unbedeutend sind. Die Säuren sind durchgängig in Wasser sehr leicht löslich und als solche schwer charakterisirbar. Etwas besser gelingt dies durch ihre meist gut krystallisirenden Salze oder durch die beständigen Sulfochloride und Sulfamide, die in bekannter Weise aus den Salzen durch Chlorphosphor gewonnen werden können und durch ihren Schmelzpunkt etc. eine Identificirung der einzelnen Isomeren gestatten.

Die relative Stellung der einzelnen Sulfogruppen zu einander ergiebt sich durch Ueberführung der Sulfosäuren in bekannte Chlornaphtaline bei energischer Einwirkung von Chlorphosphor, oder in Oxy-(Di-, Trioxy-)naphtaline beim Schmelzen mit Aetznatron. Die Structurformeln der einzelnen Säuren können gegenwärtig als mit derselben Sicherheit festgestellt betrachtet werden, wie die der analogen Benzolderivate.

Der Beschreibung der einzelnen Verbindungen seien einige Bemerkungen von allgemeiner Gültigkeit vorangeschickt.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin (und Naphtalinsulfosäuren) führt zu α-Sulfoderivaten, wenn dieselbe bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen wird, zu β-Sulfoderivaten bei höherer Temperatur. Im ersten Falle erfolgt die Sulfurirung namentlich bei complicirteren Verbindungen nur unter Anwendung von concentrirterer bezw. anhydridhaltiger, rauchender Schwefelsäure resp. Schwefelsäurechlorhydrin.

So entsteht aus Naphtalin und dem gleichen Gewicht H_2SO_4 bei 80 bis 100° vorwiegend Naphtalin-α-monosulfosäure, aus α- bezw. β-Naphtalinmonosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure oder Chlorhydrin bei möglichst niedriger Temperatur vorwiegend Naphtalin-$\alpha\alpha$-disulfosäure (1-5) bezw. Naphtalin-$\beta\alpha$-disulfosäure (1-6, 2-5), aus Naphtalin-$\beta\beta$-disulfosäure vorwiegend Naphtalin-α-$\beta\beta$-trisulfosäure (1-3-6).

Dagegen liefert Naphtalin mit dem gleichen Gewicht H_2SO_4 bei 180° fast ausschliesslich Naphtalin-β-monosulfosäuren, mit ca. 5 Thln. H_2SO_4 bei 160 bis 180° Naphtalin-$\beta\beta$-disulfosäuren (2-6 und 2-7). Die zweite Sulfogruppe tritt hierbei an Stelle eines von der ersten möglichst entfernten Wasserstoffatoms.

Bei der Bildung der Polysulfosäuren des Naphtalins sind die Entstehungsbedingungen nicht mehr so durchsichtig, weil für den Eintritt einer weiteren Sulfogruppe in ein bereits sulfurirtes Naphtalin die Reactionstemperatur nothwendig höher genommen werden muss.

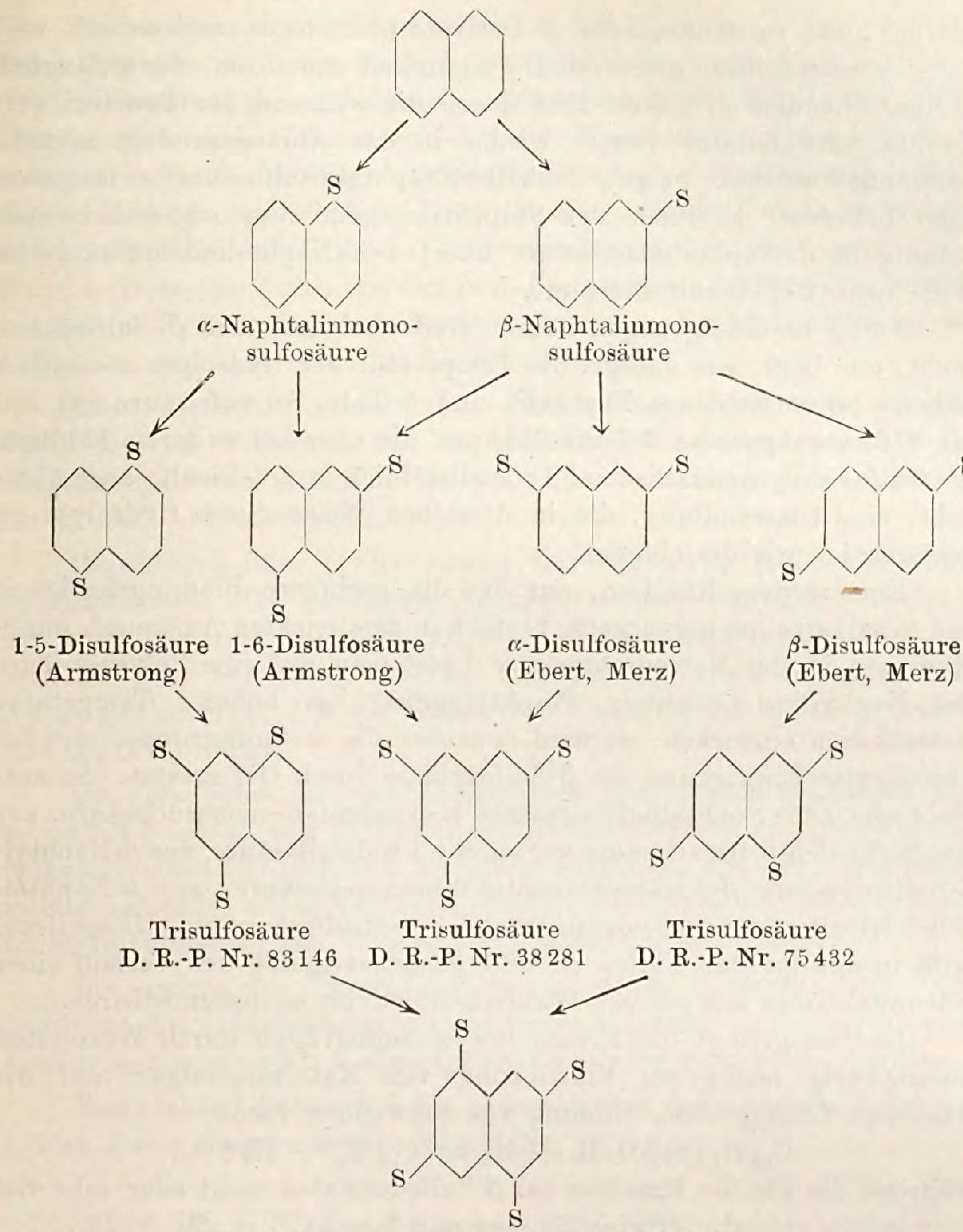
Für die Stellung, in welche eine neu eintretende Sulfogruppe in den Naphtalinkern zu einer bereits vorhandenen tritt, glaubten Armstrong und Wynne (Proc. chem. soc. 1890, p. 130) eine (auch für andere Naphtalinderivate giltige) Regel aufstellen zu können. Nach ihnen findet eine Sulfurirung nicht statt in der Ortho-, Para- oder Peri-(1-8)-stellung zu einer bereits anwesenden Sulfogruppe. Diese Gesetzmässigkeit ist indes, wenn die vorliegenden Literaturangaben richtig sind, keine absolute — es wäre beispielsweise bei directem Sulfuriren von Naphtalin nur eine Tetrasulfosäure (1-3-5-7) zu erwarten (siehe weiter unten und vergl. auch β-Naphtylamintrisulfosäuren) —, doch stimmen die Beobachtungen speciell über die Bildung der verschiedenen Naphtalinpolysulfosäuren im Allgemeinen gut damit überein und die Zahl derjenigen, die sich bei directem Sulfuriren bilden können (vergl. nachstehende Tabelle), wird danach bedeutend eingeschränkt.

Entsprechend dem leichteren Eintritt der α-Sulfogruppe ist auch die Festigkeit der Bindung, gegenüber der einer β-Sulfogruppe, im Allgemeinen eine geringere, d. h. sie wird leichter eliminirt. Es ergiebt sich dies namentlich aus folgenden Reactionen:

α-Sulfonaphtalinderivate sind gegen (mehr oder weniger) verdünnte Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, auch Wasser) bei höherer Temperatur nicht beständig; sie werden unter Wasseraufnahme (Hydrolyse) zersetzt, indem sich die Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure wieder abspaltet:

$$C_{10}H_7(\alpha)SO_3H + H_2O \rightleftarrows C_{10}H_8 + H_2SO_4.$$

β-Derivate werden dagegen nicht oder erst bei sehr viel höherer Temperatur zersetzt. So entsteht aus α-Naphtalinsulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure leicht Naphtalin, β-Sulfosäure ist bei 200° noch beständig etc.



Dies Verhalten gilt nicht nur für Naphtalinsulfosäuren, sondern findet sich auch bei zahlreichen Naphtylamin- und Naphtol-α- und -β-sulfosäuren wieder.

Die Reaction der Bildung der α-Sulfosäuren ist eine ziemlich leicht umkehrbare und diese Thatsache erklärt eine Erscheinung, die sich bei der Darstellung von Sulfonaphtalinderivaten sehr häufig beobachten lässt: am Anfang der Sulfurirung finden sich in der Reactionsmasse häufig α-Sulfosäuren, deren Menge aber bei längerer und energischerer Einwirkung (bei höherer Temperatur) abnimmt, indem an deren Stelle β-Derivate auftreten. An eine directe Wanderung der Sulfogruppe ist

hierbei nicht zu denken; die β-Derivate überwiegen schliesslich, weil sie sich wegen ihrer grösseren Beständigkeit summiren, die anfänglich vorherrschenden α-Säuren aber durch die während der Reaction verdünnte Schwefelsäure immer wieder in das Anfangsproduct zurückverwandelt werden. So geht deshalb α-Naphtalinsulfosäure bei längerem (und höherem) Erhitzen des Sulfurirungsgemisches schliesslich vollständig in β-Naphtalinsulfosäure über, 1-6-Naphtalindisulfosäure in 2-6- resp. 2-7-Disulfosäure etc.

Völlig beständig gegen Säuren sind übrigens auch β-Sulfosäuren nicht, nur liegt, wie gesagt, die Temperatur der Hydrolyse wesentlich höher. So entsteht aus Naphtalin und 5 Thln. Schwefelsäure bei 160 bis 170° vorzugsweise 2-7-Disulfosäure, die aber bei weiterem Erhitzen des Sulfurirungsgemisches auf 180° allmählich in 2-6-Disulfosäure übergeht, eine Umwandlung, die in derselben Weise durch Hydrolyse zu erklären ist, wie die obigen.

Eine weitere Reaction, aus der die geringere Bindungsfestigkeit der α-Sulfogruppe hervorgeht, besteht in dem leichten Austausch durch Hydroxyl in der Natronschmelze. Lässt man auf eine Polysulfosäure des Naphtalins (Naphtols, Naphtylamins) bei höherer Temperatur Aetzalkalien einwirken, so wird zunächst die α-Sulfogruppe, erst bei gesteigerter Einwirkung die β-Sulfogruppe durch OH ersetzt. So entsteht aus 1-6-Naphtalindisulfosäure α-Naphtol-6-monosulfosäure, aus Naphtalin-1-3-6-trisulfosäure α-Naphtol-3-6-disulfosäure, aus β-Naphtyl-6-8-disulfosäure β-Amido-α-naphtol-6-monosulfosäure, aus α-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin-3-6-disulfosäure etc. Diese Regel trifft in den meisten Fällen zu und gestattet häufig den Verlauf einer Natronschmelze mit grosser Wahrscheinlichkeit zu prognosticiren.

Endlich gelingt der Ersatz der α-Sulfogruppe durch Wasserstoff durchgängig leicht bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung unter Bildung von schwefliger Säure:

$$C_{10}H_7(\alpha)SO_3H + H_2 = C_{10}H_8 + H_2SO_2,$$

während die gleiche Reaction bei β-Sulfoderivaten nicht oder sehr viel schwieriger erfolgt. (Friedländer und Lucht, Ber. **26**, 3028.)

Für die technische Darstellung der Naphtalinsulfosäuren sind verschiedene Methoden zulässig. Die weitaus wichtigste besteht in der Einwirkung von Schwefelsäure und gestattet die in Tabelle S. 491 angegebenen Sulfosäuren bei Variiren der Reactionsbedingungen, wenn auch nicht völlig einheitlich, so doch jede in überwiegender Menge zu gewinnen. Die Isolirung derselben aus dem Sulfurirungsgemisch, sofern dasselbe nicht, wie sehr häufig, direct weiter verarbeitet wird, erfolgt durch Darstellung ihrer Kalksalze, oder in einigen Fällen, in denen die betreffenden Säuren in Kochsalzlösung schwer lösliche Salze bilden, wie Naphtalin-β-monosulfosäure, Naphtalin-1-5-disulfosäure, durch Aussalzen, d. h. durch Versetzen der etwas verdünnten Sulfurirungsmasse, mit concentrirter Kochsalzlösung.

Zwei weitere Darstellungsmethoden beanspruchen ihrer Umständlichkeit wegen vorläufig ein nur untergeordnetes technisches Interesse: 1) die Gewinnung von Naphtalinsulfosäuren durch Ersatz der NH_2-Gruppe mittelst der Diazoreaction durch Wasserstoff aus Naphtylaminsulfosäuren (z. B. 1-3-Naphtalindisulfosäure aus β-Naphtylamindisulfosäure G, vergl. D. R.-P. Nr. 57910, S. 501); 2) die Umwandlung letzterer, ebenfalls durch ihre Diazoverbindungen, in Mercaptan- oder Sulfidderivate, die durch Oxydation in Sulfoderivate übergeführt werden können (z. B. 1-4-Naphtalindisulfosäure aus α-Naphtylamin-4-monosulfosäure, vergl. D. R.-P. Nr. 70296, S. 270).

Beide Methoden gestatten die Darstellung von Säuren, die sich durch directes Sulfuriren von Naphtalin nicht erhalten lassen, deren Herstellungskosten sich aber bis jetzt für die meisten Verwendungen als zu hoch erwiesen haben.

Hinsichtlich ihrer technischen Verwerthung bilden die Naphtalinsulfosäuren das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung der complicirteren Naphtalinderivate. Vornehmlich zwei Reactionen kommen hier bei ihrer weiteren Verarbeitung zur Anwendung: die Natronschmelze, d. h. der Ersatz von Sulfogruppen durch Hydroxyl, und die Nitrirung.

Die erste führt von der Naphtalin-α- und -β-monosulfosäure zum α- und β-Naphtol, von der 2-6-Naphtalindisulfosäure zur β-Naphtol-6-monosulfosäure (F) und zum 2-6-Dioxynaphtalin, von der 1-3-6-Naphtalintrisulfosäure zur α-Naphtol-3-6-disulfosäure, von der 1-3-6-8-Naphtalintetrasulfosäure zur 1-3-Dioxynaphtalindisulfosäure etc.

Die zweite zur Darstellung verschiedener isomerer Nitro- und Dinitronaphtalinsulfosäuren, welche ihrerseits weiter auf Naphtylamin-, Naphtylendiamin- und Amidonaphtolsulfosäuren verarbeitet werden.

Nachstehend finden sich die Eigenschaften der einzelnen Repräsentanten dieser Gruppe zusammengestellt.

Naphtalinmonosulfosäuren.

Auf die Bildungsbedingungen der beiden α- und β-Naphtalinsulfosäuren wurde bereits oben hingewiesen. Beim Sulfuriren in der Kälte entsteht vorwiegend die α-Verbindung, bei höherer Temperatur die β-Verbindung; beide lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze in Wasser oder verdünntem Alkohol von einander trennen, indem die der β-Säure durchgängig schwerer löslich sind als die isomeren α-Derivate. Zur technischen Darstellung bedient man sich hierbei ausschliesslich der Kalksalze, deren Löslichkeitsdifferenzen allerdings nicht gross genug sind, um eine ganz scharfe Trennung der α-Säure von der β-Säure zu ermöglichen. Daher enthalten die technischen Präparate der α-Sulfosäure (und einiger von ihr abgeleiteter

Verbindungen, wie α-Naphtol) gewöhnlich kleine Mengen β-Verbindung (1/4 bis 1/2 Proc.).

Schärfer erfolgt die Trennung (im Laboratorium) mittelst der Bleisalze durch verdünnten Alkohol, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht.

Löslichkeit bei 10 bis 11°	der α-Naphtalinsulfosäure		der β-Naphtalinsulfosäure	
	in Theilen Wasser	in Theilen 85 proc. Alkohol	in Theilen Wasser	in Theilen 85 proc. Alkohol
Kaliumsalz	13	108	15	115
Calciumsalz	16,5	19,5	76	437
Baryumsalz	87	350	290	1950
Bleisalz	27	11	115	305

α-Naphtalinmonosulfosäure. Für die Darstellung und Isolirung dieser Verbindung giebt Merz (Ber. 3, 196) folgende Vorschrift:

Man erhitzt 4 Thle. Naphtalin mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure während acht bis zehn Stunden auf ca. 80 bis 100°, giesst in die zehn- bis zwölffache Menge Wasser, filtrirt nach dem Erkalten die wässerige Lösung der Sulfosäuren (+ Schwefelsäure) von ca. 50 Proc. unangegriffenem Naphtalin ab, neutralisirt mit Bleicarbonat und dampft ein. β-naphtalinsulfosaures Blei scheidet sich zuerst ab; die weiteren Krystallisationen bestehen vorwiegend aus α-Salz, das sich schon durch sein Aussehen von ersterem unterscheiden und durch Auskochen mit 85 proc. Alkohol leicht vollständig trennen lässt.

Vortheilhafter verfährt man jedoch so, dass man die Sulfurirungstemperatur etwas niedriger, jedenfalls unterhalb des Schmelzpunktes des Naphtalins, nimmt, so dass letzteres nicht in geschmolzenem, sondern in festem, fein gepulvertem Zustande zur Sulfurirung gelangt, dafür aber die Menge und die Concentration der Schwefelsäure etwas erhöht (ca. 1,5 Thle. H_2SO_4 von 98 bis 100 Proc., sogenanntes Monohydrat). Die nähere Ausführung des Verfahrens ergiebt sich aus nachstehender Patentbeschreibung.

Nr. 50411. Cl. 22. Neuerungen in der Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer in Grünau b. Berlin.

Vom 6. Februar 1889 ab.

Als Einwirkungstemperatur bei Darstellung der Naphtalin-α-sulfosäure bringt man bisher 80° (Merz, Ber. d. d. chem. Ges. 3, 196) bis 100° C. (Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, II. Aufl. S. 496) in Anwendung, weil man der Meinung ist, dass das Naphtalin nur in geschmolzenem Zustande von englischer Schwefelsäure angegriffen wird.

Um zu reichliche Bildung von β-Säure und Disulfosäure zu vermeiden, ist man hierbei genöthigt, relativ wenig Schwefelsäure ($^3/_4$ bis gleiche Theile) anzuwenden, wodurch wiederum ein grosser Theil des Naphtalins, bis 50 Proc., unangegriffen bleibt. Thatsächlich werden auch dann noch β-Säure in wesentlicher Menge und auch Disulfosäure gebildet, die als Kalksalze schwierig zu entfernen sind.

Erfinder haben nun gefunden, dass sich Naphtalin viel vollständiger schon bei wesentlich niederer Temperatur — selbst bei 15° und darunter — in α-Sulfosäure überführen lässt, wenn man es im feinvertheilten Zustande anwendet und damit dem Angriff der Schwefelsäure eine genügend grosse Oberfläche bietet. Bei so niederer Temperatur bewirkt selbst ein bedeutender Ueberschuss von Schwefelsäure nicht die Bildung von β-Säure oder Disulfosäure.

Eine weitere bisher nicht beobachtete Thatsache, welche das vorliegende Verfahren ermöglicht, besteht darin, dass die Naphtalin-α-sulfosäure, obwohl erst bei 80 bis 85° C. schmelzend und im festen Zustande in starker Schwefelsäure sehr schwer löslich, als Rohsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit in flüssigem Zustande verharrt.

Mit 2 Thln. 66 gradiger Schwefelsäure auf 1 Thl. Naphtalin ist die Sulfirung nahezu vollständig zu bewirken, doch kann man zur Beschleunigung der Einwirkung auch die 66 gradige Säure durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure vor oder während der Operation verstärken. Für gewisse Fälle der Weiterverarbeitung empfiehlt sich die ausschliessliche Anwendung von rauchender Schwefelsäure, die zweckmässig nicht über 15 Proc. Anhydrid enthalten darf und unter guter Kühlung dem Naphtalin allmählich zugesetzt wird, während man bei nicht anhydridhaltiger Säure das Naphtalin portionsweise oder auf einmal der Säure zufügt. Der Gesammtgehalt der rauchenden Säure an Anhydrid allein braucht nach obigem durchaus nicht zur Bildung von Monosulfosäure zu genügen, darf jedoch auch diesen Betrag erreichen.

Bei Anwendung englischer Schwefelsäure ist die Reactionswärme gering, bei 100 proc. oder rauchender beträchtlicher und durch Abkühlung zu mässigen. Andererseits wirkt eine mässige Erwärmung — am besten 60° nicht überschreitend — beschleunigend und verhindert ein vorzeitiges Erstarren.

Verwendet man 66 grädige oder nur wenig stärkere Säure, so scheidet sich ein Theil der überschüssig verwendeten Schwefelsäure in einer Verdünnung, welche dem bei der Reaction gebildeten Wasser entspricht, während der Operation ab, sammelt sich nach kurzem Stehen am Boden und kann, da er nur sehr wenig Sulfosäure gelöst enthält, nach Beendigung des Processes oder während desselben entfernt werden. Bei Zusatz von Wasser zur Reactionsmasse kann man eine weitere Menge überschüssiger Schwefelsäure in verdünnterer Form abscheiden, diese enthält aber schon bedeutendere Mengen Sulfosäure in Lösung.

In Bezug auf die Anwendung von rauchender Schwefelsäure sei noch bemerkt, dass man nach dem Vorgange von Armstrong (Chem. Zeitschr. 1887, S. 380) Naphtalin mittelst rauchender Schwefelsäure bereits bei Temperaturen unter 80° in Disulfosäure übergeführt hat (s. Patent Nr. 45776).

Wenn man hierbei auch die intermediäre Bildung von Naphtalin-α-sulfosäure annehmen muss, so ist letztere doch nicht isolirt worden; es löst sich vielmehr hierbei das Naphtalin direct zur Disulfosäure, welche in überschüssiger Schwefelsäure viel leichter löslich ist als die α-Monosulfosäure. Armstrong selbst hat letztere nur durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin erhalten (Chem. Zeitschr. 1886, S. 1431).

Verwendet man übrigens auch eine Menge rauchender Schwefelsäure, welche soviel Anhydrid enthält, als zur Bildung der Monosulfosäure erforderlich ist, so gelingt eine vollständige Sulfirung des Naphtalins zu α-Monosulfosäure nur, wenn man das Naphtalin in fein vertheilter Form in Anwendung bringt, und dies ist eben die wesentliche Bedingung, auf der das vorliegende Verfahren beruht.

Beschreibung des Verfahrens.

In einem eisernen Kessel mit Rührwerk, Wassermantel und unterem Ablasshahn werden 150 bis 200 kg 66 grädige Schwefelsäure auf ca. 40° C. erwärmt, darauf 100 kg fein gemahlenes, durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite geworfenes Naphtalin zugesetzt, und beides so lange durchgerührt, bis sich alles an der Oberfläche schwimmende Naphtalin gelöst hat, was meist nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall sein wird. Der untere Ablasshahn dient zum zeitweisen oder schliesslichen Ablassen der sich abscheidenden Schwefelsäure, eventuell auch der noch flüssigen Rohsulfosäure. Eine Berührung der flüssigen Reactionsmasse mit erstarrter, etwa noch am Apparat von vorhergehenden Operationen haftender Sulfosäure ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst das Ganze leicht erstarrt und die weitere Einwirkung verhindert wird. Findet aus irgend einer Ursache trotzdem einmal ein vorzeitiges Erstarren statt, so trennt man durch Auflösen in kaltem Wasser die bereits entstandene Sulfosäure von dem noch unangegriffenen Naphtalin, welches man nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in dem ursprünglichen, direct wieder verwendbaren Zustande zurückerhält.

Man kann auch den Process dadurch abkürzen und zu einem continuirlichen machen, dass man das Naphtalin z. B. mit 2 Thln. 66 grädiger Säure in den Kessel bringt, eine bestimmte Stundenzahl rühren, dann absetzen lässt, erst die abgeschiedene Schwefelsäure, dann die gebildete Rohsulfosäure unten abzieht und das in dünner Schicht obenauf schwimmende, noch unzersetzte Naphtalin für die folgende Operation im Kessel lässt.

Man kann in dem Verfahren schwächergrädige Säure, wie 66 grädige oder 100 proc. anwenden oder mit 66 grädiger beginnen und diese während der Operation mit rauchender verstärken. Bei Anwendung von rauchender Säure allein bringt man zuerst das Naphtalin in den Kessel und setzt die Säure allmählich unter Abkühlung hinzu. Ein Ueberschuss von Schwefelsäuremonohydrat beeinträchtigt das Resultat nicht. Alle diese Modificationen haben nur Einfluss auf die mehr oder weniger schnelle Einwirkung bezw. auf die Ausbeute bei gleicher Einwirkungsdauer.

Man kann ferner, natürlich mit entsprechend etwas anderen Resultaten, feineres, oder auch weniger fein gemahlenes oder auch sublimirtes Naphtalin verwenden, oder das Naphtalin direct mit der Schwefelsäure zusammen vermahlen.

Auch die Einwirkungstemperatur kann zwischen 0 und 80° gewählt werden.

Als wesentliche Bedingungen dieses Verfahrens betrachten Erfinder nur die feine Vertheilung des Naphtalins und die unterhalb des Schmelzpunktes des Naphtalins liegende Einwirkungstemperatur.

Berücksichtigt man, dass bei dem früheren Verfahren ein grosser Theil des Naphtalins unzersetzt bleibt, und die Unreinheit der dabei erhaltenen α-Säure, so besteht der Vortheil dieses Verfahrens demgegenüber darin, dass man ohne Mehraufwand von Material, bei weniger Arbeits- und Brennmaterialverbrauch direct ein viel reineres Product erhält.

Die nach obigem Verfahren dargestellte Rohsäure besteht im Wesentlichen aus Naphtalin-α-monosulfosäure, ist, soweit nach den bekannten Methoden zu constatiren war, frei von β-Säure und enthält nur noch wenige Procente nicht in Reaction getretenen Naphtalins gelöst. Dieselbe liefert einerseits direct reinere Salze als man bisher erhalten und damit auch ein reineres α-Naphtol; sie ist aber auch vortheilhaft zur Ueberführung in β-Säure, zur weiteren Sulfurirung bei niederer und höherer Temperatur mittelst rauchender oder englischer Schwefelsäure oder zur Darstellung von Nitro-α-sulfosäure zu verwenden.

Ein noch reineres fast schwefelsäurefreies Ausgangsmaterial für die Weiterverarbeitung erhält man durch Anrühren der krystallinisch erstarrten Rohnaphtalin-α-sulfosäure und Absaugen auf porösen säurebeständigen Platten oder Pressen zwischen säurebeständigen Tüchern. Die reine Naphtalin-α-sulfosäure ist durchaus nicht so zerfliesslich, wie sie die Angaben der chemischen Literatur erscheinen lassen.

Patentanspruch: Die Darstellung von Naphtalin-α-monosulfosäure durch Behandeln von feinvertheiltem Naphtalin mit englischer Schwefelsäure, mit Gemischen von englischer und rauchender Schwefelsäure oder ausschliesslich mit soviel rauchender Schwefelsäure, dass ihr

Gesammtgehalt an Anhydrid höchstens 80 Thle. auf 128 Thle. des angewendeten Naphtalins beträgt, bei Temperaturen unterhalb 70° C.

α-Naphtalinsulfosäure bildet eine krystallinische, etwas hygroskopische Masse vom Schmelzpunkt 85 bis 90°, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, sowie in mässig verdünnten Mineralsäuren löst. Bei höherer Temperatur (180°) wird von verdünnten Säuren leicht Naphtalin regenerirt, desgleichen bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung. Ihr Chlorid, $C_{10}H_7SO_2Cl$, schmilzt bei 66° (praktische Angaben für seine Darstellung von Erdmann und Süvern, Ann. 275, 233), ihr Amid, $C_{10}H_7SO_2NH_2$, bei 150° (Maikopar, Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 711). Die Metallsalze sind durchgängig in Wasser löslich und krystallisiren (meist mit Krystallwasser) in Blättchen. Vergl. darüber Merz, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 396; Regnault, Journ. prakt. Chem. 12, 99.

Die technische Verwendung der Säure basirt auf ihrer Ueberführbarkeit in α-Naphtol in der Natronschmelze, in Nitronaphtalinsulfosäuren bei Einwirkung von Salpetersäure, in 1-5-Naphtalindisulfosäure durch rauchende Schwefelsäure bei niederer Temperatur. (Concentrirte Schwefelsäure bei höherer Temperatur bewirkt zunächst Umwandlung in β-Naphtalinsulfosäure.)

Als solche findet sie Anwendung zur Herstellung haltbarer Diazoverbindungen des p-Nitranilins, Benzidins, Dianisidins etc., welche mit ihr schwerlösliche Salze bilden (vergl. darüber den Abschnitt über Azofarbstoffe).

β-Naphtalinsulfosäure entsteht neben etwas Dinaphtylsulfon, $(C_{10}H_7)_2SO_2$, fast quantitativ bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Molecüle Naphtalin (5 Thle.) und concentrirter Schwefelsäure (4 Thle.) auf 180 bis 200°. Zur technischen Darstellung werden gewöhnlich gleiche Theile (H_2SO_4 von 66° B.) auf 200° bis zur Wasserlöslichkeit erhitzt, die mit Wasser verdünnte Schmelze gekalkt und die Säure in Form ihres beim Einengen (wasserfrei) auskrystallisirenden Kalksalzes isolirt. Kleine Mengen Disulfosäure bleiben in der Mutterlauge. Eine andere Isolirungsmethode beruht auf der Schwerlöslichkeit des Natronsalzes in Kochsalzlösungen; dasselbe scheidet sich fast vollständig ab, wenn man die Sulfurirungsmasse in eine gesättigte Chlornatriumlösung einlaufen lässt.

Die freie Säure bildet blätterige, nicht hygroskopische Krystalle, ihr Chlorid schmilzt bei 76°, ihr Sulfamid bei 212°. Bezüglich der Salze vergleiche oben bei α-Naphtalinsulfosäure.

Die Säure findet eine sehr vielseitige Verwendung in der Farbenindustrie. Durch Schmelzen mit Aetznatron wird aus ihr β-Naphtol, durch Behandeln mit Schwefelsäure 1-6-, 2-6- und 2-7-Disulfosäure

dargestellt, beim Nitriren entstehen verschiedene technisch wichtige Nitro- und Dinitroderivate.

Naphtalindisulfosäuren.

Die Bildung von zwei isomeren Naphtalindisulfosäuren bei directem Sulfuriren des Naphtalins beobachteten zuerst R. Ebert und V. Merz, Ber. 9, 592, welche aus der beim Erhitzen von Naphtalin mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf ca. 160° entstehenden Schmelze α- und β-Disulfosäure isolirten. Armstrong und Graham (Ber. **14**, 1286; **15**, 204) wiesen nach, dass unter diesen Bedingungen gleichzeitig in kleiner Menge eine dritte Säure gebildet wird, eine vierte entdeckte Armstrong (Ber. **15**, 205) bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin auf Naphtalin oder α-Naphtalinsulfosäure.

Weitere Disulfosäuren sind bisher auf diesem Wege nicht erhalten worden. Da dieselben sämmtlich in technisch ausserordentlich wichtige Derivate übergeführt werden können, sind ihre Bildungsbedingungen genau studirt und ihre Constitution mit Sicherheit festgestellt. Für die Stellung der eintretenden Sulfogruppe gilt hierbei das oben gesagte.

Bei Sulfuriren in der Kälte entsteht aus Naphtalin und rauchender Schwefelsäure wesentlich α-α-Disulfosäure 1-5, bei etwas höherer Temperatur $\alpha\beta$-Disulfosäure 1-6. Da letztere sowohl durch Sulfuriren von β- wie auch anscheinend (?) von zuerst gebildeter α-Monosulfosäure dargestellt werden kann, liegen ihre Entstehungsbedingungen innerhalb ziemlich weiter Temperatur- und Concentrationsgrenzen (80 bis 160°). Zwischen 160 und 180° entstehen aus Naphtalin und Schwefelsäure 66° B. (5 Thle.), vorzugsweise $\beta\beta$-Disulfosäuren, von denen bei höherer Reactionstemperatur 2-6-Disulfosäure überwiegt, während 2-7 vorherrschend bei 160 bis 170° gebildet wird.

Die Trennung der einzelnen Säuren erfolgt technisch auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Kalksalze in Wasser resp. Kochsalzlösungen. Im Kleinen kann man sich mit Vortheil auch der Sulfochloride bedienen.

1-2-Naphtalindisulfosäure. Darstellung nach D. R.-P. Nr. 70296 aus α-Naphtylamin-2-sulfosäure. Nähere Angaben über diese technisch nicht verwendete Säure machten Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1893, p. 166 (Chem. Ztg. 1893, S. 882).

1-3-Naphtalindisulfosäure. Als Ausgangsmaterial dient zweckmässig die sogenannte β-Naphtyldisulfosäure G, aus welcher sie durch Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff mittelst der Diazo- oder Hydrazinreaction nach den Angaben des nachstehenden D. R.-P. Nr. 57910 erhalten werden kann.

D. R.-P. Nr. 57910. Verfahren zur Darstellung einer α-Naphtolmonosulfosäure.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.

Vom 22. Februar 1890 ab.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass aus der β-Naphtylamindisulfosäure G (Patent Nr. 27378, Amido-G-säure, Witt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3487) durch Eliminirung der Amidogruppe und Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl eine neue α-Naphtolmonosulfosäure entsteht. Es ist hierbei gleichgültig, in welcher Reihenfolge diese Operationen vorgenommen werden; man verfährt entweder so, dass man die Diazoverbindung der Amido-G-säure durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so entstehende Naphtalindisulfosäure (1-3) mit Aetzalkalien bei Temperaturen von 200 bis 220° C. verschmilzt, oder man stellt zunächst nach Angabe der Patentschrift Nr. 53076 durch Verschmelzen der Amido-G-säure mit Aetzalkalien die Amidonaphtolsulfosäure G dar, verwandelt dieselbe in ihre Diazoverbindung und zersetzt letztere durch Kochen mit Alkohol. Die neue Naphtolmonosulfosäure enthält die substituirenden Gruppen in der Stellung 1-3 und ist ein Derivat des α-Naphtols. Sie wird danach als α-Naphtolmonosulfosäure 1-3 bezeichnet. Dieselbe soll zur Farbstoffdarstellung verwendet werden.

Die charakteristischen Reactionen, welche die neue α-Naphtolmonosulfosäure von allen bekannten α-Naphtolmonosulfosäuren unterscheiden, sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Beispiel I.

10 kg Amido-G-säure werden in 45 Liter Wasser gelöst; in diese Lösung werden 46 kg Alkohol und eine Mischung von 2 kg Schwefelsäure 66° B. mit 1,5 Liter Wasser eingetragen. Nachdem auf 0° C. abgekühlt ist, lässt man, ohne die Temperatur von + 6° C. zu übersteigen, in diese Lösung 2,4 kg Natriumnitrit (96 Proc. NO_2Na enthaltend), in 4 Liter Wasser gelöst, langsam unter Umrühren einlaufen. Die Diazonaphtalindisulfosäure scheidet sich in der Form eines gelben krystallinischen Niederschlages aus; sie wird nach 12 Stunden abgeschleudert, mit etwa dem gleichen Gewicht Alkohol gewaschen und gepresst. 10 kg des so erhaltenen Presskuchens der Diazoverbindung werden mit 20 kg Alkohol angerührt und in 120 kg Alkohol eingetragen. Hierauf wird erhitzt und unter beständigem Rühren so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die Diazoverbindung vollständig zersetzt ist, wovon man sich durch Zusammenbringen einer Probe mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) überzeugt, welche hierbei keine Farbstoffbildung mehr geben darf. Die Naphtalindisulfo-

	1-3 nach vorliegendem Verfahren	1-4 Erdmann, Ann. 247, 343	1-6 Erdmann, Ann. 247, 343	1-8 Erdmann, Ann. 247, 343	Schäffer u. Baum, Ann. 152, 233; Bender, Ber. 22, 995
Bei Einwirkung von Nitrit auf die essigsaure Lösung der α-Naphtolmonosulfosäure entsteht:	intensiv gelbe Lösung	intensiv gelbe Lösung	intensiv gelbe Lösung	intensiv gelbe Lösung	blassgelbe Lösung
Die mit NH_4OH und Zinkstaub reducirte Lösung der Nitrosonaphtolmonosulfosäure der Luft ausgesetzt:	wird blass gelblich	wird intensiv blau	wird intensiv grün	wird intensiv grünlichblau	bleibt farblos
Diazonaphtalinsäure giebt mit der essigsauren, mit Acetat versetzten Lösung der Naphtolmonosulfosäure:	schönes blaustichiges Roth	schönes blaustichiges Roth	blaustichiges Roth (blauer als die Säure 1-3 und 1-4)	orange	keine Farbstoffbildung, auf Zusatz von Soda bläulichrother Farbstoff
Der mit Diazonaphthionsäure erhaltene Farbstoff wird durch verdünnte Natronlauge:	braunroth	gelbroth	roth	violett	gelbroth
Der mit Diazonaphthionsäure erhaltene Farbstoff wird durch concentrirte Salzsäure:	nicht verändert	violett	nicht verändert	blau (unbeständig)	violett

säure geht während des Kochens in Lösung und wird nach dem Filtriren der Reactionsmasse, Abdestilliren des Alkohols und Neutralisiren mit Soda als Natronsalz im Rückstand erhalten. Das Natronsalz der neuen Naphtalinmonosulfosäure ist, wie auch die freie Sulfosäure, äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Calcium-, Baryum- und Bleisalze sind gleichfalls leicht löslich in Wasser.

10 kg des so erhaltenen Natronsalzes der Naphtalindisulfosäure 1-3 werden mit 10 kg Aetznatron und 4 Liter Wasser im Oelbad unter beständigem Rühren etwa eine Stunde auf 200 bis 220° C. (Temperatur der Schmelze) erhitzt, bezw. so lange, bis die von Zeit zu Zeit gezogenen Proben, mit Tetrazodiphenyl in bekannter Weise combinirt, eine Zunahme an Naphtolsulfosäure nicht mehr erkennen lassen. Die Schmelze wird hierauf in 50 Liter Wasser gelöst und mit einem Gemisch von 16 kg Schwefelsäure 66° C. und 30 Liter Wasser angesäuert.

Die sich entwickelnde schweflige Säure wird durch Erhitzen verjagt. Hierauf wird filtrirt. Um die Naphtolsulfosäure abzuscheiden, wird mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt; nach dem Abdestilliren desselben bleibt das Natronsalz der

Naphtolsulfosäure zurück. Dasselbe ist, wie auch die freie Sulfosäure, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Beispiel II.

6 kg Amidonaphtolmonosulfosäure G werden mit 100 Liter Wasser und 1 kg Natronhydrat gelöst. In diese Lösung giebt man 7,5 Liter einer 25 proc. Natriumnitritlösung und 60 kg Eis und fügt unter energischem Rühren 9 kg Salzsäure (34 Proc. HCl enthaltend) auf einmal hinzu.

Die Diazoverbindung scheidet sich ab und wird nach 12 stündigem Rühren auf dem Filter gesammelt. Der so erhaltene Diazokörper wird mit 125 kg Alkohol verrührt und am Rückflusskühler so lange gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Sodalösung keine violette Farbenreaction mehr zeigt. Nach beendeter Zersetzung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Sodalösung neutralisirt und das Natronsalz der so gewonnenen Naphtolsulfosäure zur Trockne verdampft.

Patentanspruch: Verfahren zur Ueberführung von β-Naphtylamindisulfosäure G des Patents Nr. 27378 in α-Naphtolmonosulfosäure 1-3, darin bestehend, dass entweder die Diazoverbindung der genannten Amidosäure durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so entstehende Naphtalindisulfosäure 1-3 mit Aetzalkalien bei Temperaturen von 200 bis 220° verschmolzen wird, oder die β-Naphtylamindisulfosäure G durch Verschmelzen mit Aetzalkalien nach Maassgabe der Patentschrift Nr. 53076 in Amidonaphtolmonosulfosäure G umgewandelt, diese in ihre Diazoverbindung übergeführt und letztere durch Kochen mit Alkohol zersetzt wird.

Das technische Interesse basirt auf der Umwandlung der Säure in α-Naphtol-3-monosulfosäure. Bei energischer Einwirkung von Natronlauge entsteht unter intermediärer Bildung von 1-3-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin) o-Toluylsäure, vergl. hierüber D. R.-P. Nr. 79028, S. 388.

1-4-Naphtalindisulfosäure lässt sich aus Naphthionsäure nach der im D. R.-P. Nr. 70296 ausführlich beschriebenen Methode darstellen. Schmelzpunkt des Chlorids 160°. (Armstrong und Wynne, Proc. chem. soc. 1893, p. 166; Chem. Ztg. 1893, S. 882.) Beim Nitriren geht die Säure glatt in Nitronaphtalin-5-8-disulfosäure über, die für die Darstellung von 1-8-Dioxy- und Amidonaphtolsulfosäure vorgeschlagen wurde. Die verhältnissmässig kostspielige Darstellungsweise hat die technische Verwendung der Säure bisher ausgeschlossen.

1-5-Naphtalindisulfosäure entsteht fast ausschliesslich beim Eintragen einer Lösung von Naphtalin in Schwefelkohlenstoff in circa die doppelte Menge Schwefelsäurechlorhydrin bei gewöhnlicher Temperatur (Armstrong und Wynne, Proc. chem. soc. 1886, p. 231;

1887, p. 42, 146; Chem. Ztg. 1886, S. 786, 1431; 1887, S. 380; Bernthsen und Semper, Ber. 20, 938). Technisch wird sie zweckmässig durch Eintragen von Naphtalin in eine entsprechende Menge „technischen" Schwefelsäurechlorhydrins (erhalten durch Einleiten von Salzsäure oder Zusatz von Kochsalz zu 70 Proc. rauchender Schwefelsäure) dargestellt, wobei durch äussere Kühlung des gusseisernen Rührkessels dafür gesorgt werden muss, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt. Sie entsteht jedoch auch (neben 1-6-Disulfosäure) bei möglichst kaltem Sulfuriren von Naphtalin mit schwächerem Chlorhydrin resp. rauchender Schwefelsäure, sowie mit ca. 4 Thln. 30 proc. Anhydrid. Zur Abscheidung der Säure und gleichzeitiger Trennung etwaiger kleiner Mengen 1-6-Disulfosäure lässt sich ihre Schwerlöslichkeit in mässig concentrirter Schwefelsäure, besser die Schwerlöslichkeit ihres sauren Natronsalzes in gesättigter Kochsalzlösung, benutzen — (Patentanmeldung E. 2619 vom 31. October 1889 von Ewer und Pick — versagt). Auch sind ihre neutralen Alkalisalze in Wasser schwerer löslich als die der 1-6-Säure, die hier allein in Betracht kommen, und scheiden sich daher beim Eindampfen der wie üblich dargestellten Lösungen zuerst aus.

Das Natronsalz der Säure krystallisirt in Blättchen, das Chlorid schmilzt bei 183°.

Beim Schmelzen mit Aetznatron geht die Säure zunächst in α-Naphtol-5-sulfosäure, weiter in 1-5-Dioxynaphtalin über. Bei weiterem Sulfuriren entsteht 1-5-7-Naphtalintrisulfosäure. Salpeterschwefelsäure erzeugt zunächst 1-Nitro-4-8- neben 2-Nitro-4-8-disulfosäure, von denen namentlich die erstere als Ausgangsmaterial für die Darstellung von α-Naphtylamindisulfosäure S und von 1-8-Amidonaphtol- resp. 1-8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure von Wichtigkeit ist (vergl. D. R.-P. Nr. 71863, S. 291), bei weiterem Nitriren 1-6-Dinitronaphtalin-4-8-disulfosäure.

1-6-Naphtalindisulfosäure bildet sich fast ausschliesslich beim kalten Sulfuriren von β-Naphtalinmonosulfosäure mit Schwefelsäurechlorhydrin oder der entsprechenden Menge rauchender Schwefelsäure, daher auch vorzugsweise, wenn Naphtalin zuerst durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bei höherer Temperatur zu β-Monosulfosäure sulfurirt und dann der Schmelze bei mässiger Temperatur die nöthige Menge rauchender Säure zugefügt wird. Vergl. hierüber die Angaben des nachstehenden D. R.-P. Nr. 45229 von Ewer und Pick, sowie D. R.-P. Nr. 52724, S. 178. Doch entsteht sie auch in einer Operation bei directem Sulfuriren von Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure und zwar bei höherer Temperatur (bis ca. 150°) neben 2-6-, bei niederer neben 1-5-Disulfosäure. Letzteres ist der Fall, wenn man Naphtalin nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 45776, S. 158 mit 5 Thln. 23 proc. Anhydrids bei gewöhnlicher Temperatur sulfurirt, wobei 1-5-Säure vorwaltet. Eine andere Vorschrift ist in einer ver-

sagten Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik (B. 9514, 9548 vom 9. bezw. 24. April 1889 — Bernthsen, Ber. 22, 3327) wiedergegeben, wonach Naphtalin mit 5 Thln. Monohydrat bei 90 bis 110°, oder zunächst mit concentrirter Schwefelsäure bei 90°, dann mit stark rauchender Schwefelsäure bei einer 100 bis 120° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur in Disulfosäure übergeführt wird. (Vergl. auch Schultz, Ber. 23, 77; Bernthsen, Ber. 23, 3091.)

Technisch wird die nach einer dieser Methoden darstellbare Säure nicht isolirt, sondern direct weiter verarbeitet und zwar auf 1-Nitronaphtalin-3-8-disulfosäure, welche neben 6-Nitro-3-8-disulfosäure beim Eintragen von 1 Mol. Salpeterschwefelsäure in das Sulfurirungsgemisch unter Kühlung entsteht. Die freie Säure ist in mässig concentrirter Schwefelsäure nicht ganz leicht löslich, ihre Salze sind in Wasser und Kochsalzlösung erheblich leichter löslich als die der 2-6- und 1-5-Verbindungen, so dass letztere sich aus gemeinsamer Lösung beim Eindampfen zuerst abscheiden. Ihr Chlorid schmilzt bei 128°, beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht 1-6-Dioxynaphtalin.

Nr. 45229. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtalindisulfosäure, sowie zur Ueberführung derselben in Dioxynaphtalin.

Ewer und Pick in Berlin.

Vom 23. October 1887 ab.

Wird die bekannte β-Naphtalinsulfosäure einem weiteren Sulfonirungsprocess bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur unterworfen, so entsteht nach der Beobachtung der Erfinder eine Naphtalindisulfosäure, welche mit keiner der bisher beschriebenen Säuren identisch ist. Aus dieser Naphtalindisulfosäure gewinnen sie durch Digeriren derselben mit Alkali bei entsprechenden Temperaturen ein neues Dioxynaphtalin.

Das Verfahren ist folgendes:

Man sulfonirt die freie β-Naphtalinsulfosäure bezw. ein Salz derselben mit soviel rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, dass der Anhydridgehalt der rauchenden Säure gerade genügt, um den Eintritt der zweiten Sulfogruppe zu bedingen. Ein Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure ist nicht schädlich, da Trisulfosäuren nicht gebildet werden. Für die Praxis hat es sich bewährt, 2 Thle. 25 proc. rauchender Säure auf 1 Thl. Natronsalz anzuwenden; zur Beschleunigung des Processes kann man zum Schluss auf dem Wasserbad erwärmen. Das Wesentliche vorliegender Erfindung besteht darin, dass man auf eine β-Sulfosäure des Naphtalins, welche bekanntlich bei höherer Temperatur gebildet wird, ein Sulfonirungsmittel bei niedriger Temperatur einwirken lässt, um die zweite Substitution in der α-Stellung

zu bewirken. Wird die Sulfonirungsmasse mit der Hälfte ihres Volumens Wasser versetzt, so scheidet sich die freie Sulfosäure bezw. das saure Natronsalz derselben zum grössten Theil krystallinisch ab und kann direct gewonnen werden. Praktischer ist es jedoch, durch Sättigen mit Kalk zunächst das Kalksalz und aus diesem dann in bekannter Weise das Natronsalz darzustellen. Das letztere ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in charakteristischen Nadeln.

Zur Darstellung des entsprechenden Dioxynaphtalins verschmilzt man 1 Thl. der neuen Naphtalindisulfosäure bezw. eines Salzes derselben in offenen Gefässen oder unter Wasserzusatz und unter Druck in Autoclaven mit 4 bis 5 Thln. Alkali bei Temperaturen von 220 bis 230° C.

Beim Eintragen der Schmelze in Säure scheidet sich bei grosser Concentration das neue Dioxynaphtalin in weissen Nadeln ab. Der Rest kann durch Ausschütteln mit Aether, Benzol u. s. w. gewonnen werden. Das neue α-β-Dioxynaphtalin krystallisirt aus Benzol in gezähnten Blättchen, welche bei 135,5° schmelzen. Es sublimirt in derselben Krystallform. Das α-β-Dioxynaphtalin wird zur Darstellung von Farbstoffen verwendet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer neuen Naphtalindisulfosäure durch weiteres Sulfoniren von β-Naphtalinmonosulfosäure bei Temperaturen unter 150°.
2. Verfahren zur Darstellung eines Dioxynaphtalins aus dieser Naphtalindisulfosäure durch Erhitzen derselben mit Alkalien auf 230 bis 350°.

1-7- und 1-8-Naphtalindisulfosäure fanden bisher keine technische Verwendung. Dargestellt wurden sie nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 70296 aus α-Naphtylamin-7- und -8-monosulfosäure und durch Eliminiren der Amidogruppe der α-Naphtylamin-4-7-disulfosäure von Armstrong und Wynne, Proc. chem. soc. 1890, p. 125; 1893, p. 166. Die Peri-(1-8)-verbindung theilt die Eigenschaft der 1-2-Disulfosäure, ein inneres Anhydrid zu liefern.

2-7-Naphtalindisulfosäure (α-Disulfosäure von Ebert und Merz). Behandelt man Naphtalin-β-sulfosäure in der Hitze mit concentrirter Schwefelsäure oder sulfurirt man Naphtalin unter Bedingungen, unter denen zunächst β-Monosulfosäure entsteht, mit ca. 5 Thln. H_2SO_4 bei 160 bis 180°, so tritt auch die zweite Sulfogruppe in die β-Stellung und es resultirt ein Gemenge zweier $\beta\beta$-Disulfosäuren, deren Bildung und Eigenschaften zuerst von Ebert und Merz, Ber. **9**, 592, eingehender untersucht wurde, nachdem vor ihnen schon Berzelius, Ann. **28**, 9, und Dusart, Compt. rend. **64**, 859, die Bildung eines Disulfoderivats beobachtet hatten.

Das Mengenverhältniss beider Säuren, die von Ebert und Merz als α-(2-7) und β-(2-6) unterschieden wurden, variirt nach den Versuchsbedingungen, indem bei vierstündigem Erhitzen von Naphtalin mit 5 Thln. H_2SO_4 auf 160 bis 170⁰ zunächst die α-Verbindung überwiegt, die aber bei längerer Einwirkungsdauer und etwas höherer Temperatur allmählich fast vollständig in β-Verbindung übergeht. Bei der Reindarstellung derselben handelt es sich in den meisten Fällen um eine Trennung der Säuren von einander, die nach verschiedenen Methoden erfolgen kann:

1. Durch die verschiedene Löslichkeit der Sulfochloride in organischen Lösungsmitteln. α-Disulfochlorid löst sich bei 14⁰ bereits in 7,5 Thln. Benzol, ferner leicht in Eisessig und Aether, β-Disulfochlorid in 220,7 Thln. Benzol und ist in Eisessig (in der Kälte) und Aether fast unlöslich. (Ebert und Merz.)

2. (Technisch) auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Natrium-, Kalium- oder Calciumsalze in Wasser resp. Kochsalzlösungen. Die Salze der α-Säure sind durchgängig leichter löslich als die der β-Säure. Letztere zeigen überdies die Eigenschaft, sich, einmal abgeschieden, namentlich getrocknet, nur sehr langsam wieder zu lösen, so dass sie durch Auslaugen fast ohne Verlust von den α-Salzen getrennt werden können. Auf dieser Eigenschaft basiren die Trennungsmethoden, die im D. R.-P. Nr. 61730, S. 216, sowie in dem nachstehenden D. R.-P. Nr. 48053 ausführlich beschrieben sind.

Nr. 48053. Cl. 22. Verfahren zur Trennung naphtalindisulfosaurer Salze.

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Mayer in Grünau b. Berlin.

Vom 6. November 1888 ab.

Das von Ebert und Merz (Ber. d. d. chem. Gesellsch. 9, 592) und Ebert (Inaug.-Dissertation, Zürich 1877, S. 18) angegebene Verfahren zur Reindarstellung von α-naphtalindisulfosaurem Kalk aus der nach ihrer Vorschrift (Ber. 9, 595) erhaltenen Rohsäure ist für die Technik einerseits zu umständlich und liefert andererseits nur schwierig ein Salz, welches vollkommen frei ist sowohl von β-Salz, als auch von dem leichter löslichen Salz der dritten, in erheblicher Menge vorhandenen Armstrong'schen Disulfosäure (Ber. 14, 1286) und anderen Nebenproducten.

Neuere Versuche haben ergeben, dass in einer gesättigten Kochsalzlösung:

1. β-naphtalindisulfosaurer Kalk, namentlich wenn einmal abgeschieden, in der Kälte und Wärme nahezu unlöslich ist,
2. α-naphtalindisulfosaurer Kalk in der Kälte ausserordentlich wenig, in der Wärme ziemlich unbedeutend,

3. das Kalksalz der Armstrong'schen Säure auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich löslich ist und nur aus einem relativ kleinen Volumen der Lösung durch Kochsalz allmählich gefällt wird, während die übrigen, namentlich gefärbten Beimengungen durch Kochsalz bei mittlerer Temperatur überhaupt nicht ausgeschieden werden.

Auf diese Beobachtung gründet sich das folgende Verfahren:

Die nach Ebert und Merz aus 200 kg Naphtalin und 1000 kg englischer Schwefelsäure dargestellte Sulfosäure wird in üblicher Weise in das Kalksalz verwandelt und die vom Gyps getrennte Lösung (wenn nöthig durch Eindampfen) auf ca. 3 cbm gebracht, unter gutem Umrühren mit 900 kg Kochsalz versetzt, zum Kochen gebracht und von dem ungelöst bleibenden β-Salz heiss filtrirt. Das aus dem Filtrat beim Erkalten auf ca. 15° als ein dicker Brei feiner Krystallnadeln sich abscheidende α-Salz wird filtrirt und durch scharfes Abpressen möglichst von der Mutterlauge befreit. Das auf diese Weise erhaltene α-Kalksalz liefert, nach bekannter Methode in das Natronsalz übergeführt, ein sehr reines Product, das aus Wasser in schönen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Das Filtrat kann eingedampft werden und liefert nach dem Einengen und der Entfernung des sich dabei in der Wärme ausscheidenden Kochsalzes, welches zu weiteren Operationen verwendet wird, beim Erkalten neben noch etwas α-Salz das Salz der Armstrong'schen Säure.

Man kann auch das obige rohe Kalksalz bis auf etwa 1 cbm eindampfen, dann filtrirt man erst heiss von dem nachträglich abgeschiedenen Gyps und β-Kalksalz ab, rührt noch warm 200 kg Kochsalz ein und lässt auf gewöhnliche Temperatur erkalten, filtrirt, presst gut ab und löst die erhaltenen weissen Presskuchen aus dem sieben- bis zehnfachen Gewicht gesättigter Kochsalzlösung um, indem man ebenfalls heiss von dem ungelöst bleibenden β-Salz filtrirt. Die als Filtrat des α-Salzes resultirende Kochsalzlösung kann mehrmals zu dem gleichen Zwecke Verwendung finden und schliesslich wie oben zur Wiedergewinnung des Kochsalzes und auf diese Weise zum Aussalzen neuer Mengen der rohen Kalksalze dienen.

Die hier angeführten Mengenverhältnisse und Temperaturen müssen bei modificirter Sulfurirung, welche die relativen Mengen der isomeren Disulfosäuren verschiebt, entsprechend abgeändert werden.

Die genannten Säuren lassen sich auch in Form anderer Salze, als Baryt-, Magnesia-, Natronsalze durch Kochsalz (die letzteren beiden weniger gut durch Glaubersalz) trennen. Die beschriebene Trennung durch die Kalksalze ist jedoch bei weitem die vortheilhafteste.

Auch die Anwendung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium bietet gegen diejenige von Kochsalz keine Vortheile.

Patentanspruch: Die Trennung der sogenannten α-Naphtalindisulfosäure aus der nach Ebert und Merz erhaltenen Rohsäure von der sogenannten β-Naphtalindisulfosäure und der bei 160° mit 5 Thln. Schwefelsäure aus Naphtalin ausserdem entstehenden Armstrong'schen Disulfosäure in Form der Kalksalze durch Kochsalz.

α-Naphtalindisulfosäure (2-7), aus ihrem Bleisalz durch H_2S oder durch Zersetzen des Sulfochlorids dargestellt, bildet lange atlasglänzende, ziemlich hygroskopische Nadeln, die in mässig concentrirten Mineralsäuren schwerer löslich sind als in Wasser. Von ihren gut krystallisirenden Salzen sind nur die neutralen bekannt, deren Löslichkeit der Uebersichtlichkeit halber hier mit denen der β-Säure zusammen wiedergegeben sei.

	Löslich in Thln. Wasser bei 18°
α Kaliumsalz + $2\,H_2O$, farblose Nadeln	1,4
β-Kaliumsalz, wasserfreie, büschelförmig gruppirte Nadeln	19,2
α-Natriumsalz + $6\,H_2O$, an der Luft verwitternde Nadeln	2,2
β-Natriumsalz + H_2O, Warzen	8,4
α-Calciumsalz + $6\,H_2O$, an der Luft verwitternde Nadeln	6,2
β-Calciumsalz, geht einmal getrocknet sehr langsam in Lösung, in der Hitze nicht löslicher als in der Kälte	16,2
α-Bayumsalz + $2\,H_2O$, breite Nadeln	82,3
β-Baryumsalz + H_2O, krystallinische Krusten, sehr zäh löslich	—

Das in Wasser leicht lösliche α-Bleisalz + $2\,H_2O$ zeichnet sich durch sein Krystallisationsvermögen aus, das β-Salz bildet krystallinische Krusten, zäh löslich. Kupfer- und Zinksalze sind leicht löslich.

Das α-Sulfochlorid schmilzt bei 162° und wird durch das gleiche Gewicht Wasser erst bei 150° in die Säure zurückverwandelt, während das β-Sulfochlorid, Schmp. 226°, unter diesen Verhältnissen nahezu unangegriffen bleibt und erst durch mehr Wasser verseift wird. Disulfamid, Schmp. 242 bis 243°.

α-Naphtalindisulfosäure ist ein für die Farbenfabrikation sehr wichtiges Ausgangsmaterial. Durch Erhitzen mit Natronlauge entsteht daraus zunächst β-Naphtolmonosulfosäure F, D. R.-P. Nr. 42112, S. 147, bei energischerer Einwirkung 2-7-Dioxynaphtalin. Beim Nitriren wird sie in α-Nitronaphtalin- resp. in 1-8-Dinitronaphtalin-3-6-disulfosäure übergeführt. Durch Weitersulfuriren bildet sich 1-3-7-Naphtalintrisulfosäure.

2-6-Naphtalindisulfosäure (β-Säure von Ebert und Merz). Bezüglich Bildung und Darstellung, Trennung von α-Säure und Eigenschaften der Salze siehe oben. Die technische Verwendung der Säure beruht auf ihrer Ueberführbarkeit in Nitro- und Dinitrodisulfosäure, sowie in 2-6-Dioxynaphtalin. Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure entsteht zunächst 2-4-6-Tri-, bei höherem Erhitzen 2-4-6-8-Tetrasulfosäure.

Naphtalintrisulfosäuren.

Die durch directes Sulfuriren von Naphtalin darstellbaren Säuren (und für die Farbenindustrie kommen bisher nur diese in Frage) sind vorläufig nur sehr ungenügend untersucht, weil sie fast stets als Gemenge von Isomeren auftreten, für welche Trennungsmethoden nicht vorliegen. Sie werden deshalb entweder in der Sulfurirungsmasse direct, oder in Form ihrer Kalk- oder Natronsalze weiter verarbeitet (nitrirt, oder mit Aetznatron verschmolzen) und die Sulfurirungsbedingungen derart gewählt, dass die eine oder andere der Isomeren vorzugsweise gebildet wird. Die wichtigste und bisher am leichtesten zugängliche dieser Säuren ist 1-3-6-Naphtalintrisulfosäure. (Gürke und Rudolph.) Da sich dieselbe sowohl von der 1-6-, wie von der 2-7-Disulfosäure ableitet, sind diejenigen Sulfurirungsbedingungen für ihre Darstellung am günstigsten, unter denen diese beiden Säuren intermediär gebildet werden, d. h. Temperaturen von ca. 80 bis 160^0 und eine der drei eintretenden Sulfogruppen entsprechende Menge rauchender Schwefelsäure. Es kann hierbei sowohl in der Stärke des Anhydrids, wie in der Zeitdauer und Temperatur innerhalb ziemlich weiter Grenzen variirt werden, so dass die Angaben des D. R.-P. Nr. 38281, S. 129, nur als Beispiel für eine derartige Sulfurirung aufzufassen sind. Die Salze dieser Trisulfosäure scheinen in Wasser sämmtlich leicht löslich zu sein. Das Natronsalz, $C_{10}H_5(SO_3Na)_2 + 4H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben spitzen Prismen, das Baryumsalz in feinen weissen Nadeln. Ihr Chlorid schmilzt bei 191^0. Frei von Isomeren wurde die Säure von Armstrong und Wynne (Proc. chem. soc. 1890, p. 125) durch Eliminiren der Amidogruppe aus α-Naphtylamin-2-4-7-trisulfosäure erhalten.

Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht aus ihr zunächst α-Naphtol-3-6-disulfosäure, weiterhin Dioxynaphtalinmonosulfosäure, endlich m-Kresol; durch Nitriren 1-Nitronaphtalin-3-6-8-trisulfosäure, ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Darstellung von α-Naphtylamin- resp. Naphtoltrisulfosäure, D. R.-P. Nr. 56058, S. 192, 1-8-Dioxynaphtalindisulfosäure (Chromotropsäure, D. R.-P. Nr. 67563, S. 237, und Amidonaphtoldisulfosäure H, D. R.-P. Nr. 67062, S. 236.

Für eine zweite Naphtalintrisulfosäure (1-5-7) bildet die Armstrong'sche 1-5-Naphtalindisulfosäure das Ausgangsproduct.

Nach den Angaben des französischen Patents Nr. 237086 vom 14. März 1894, von A. Fischesser, Mon. scient. 1895, p. 29, erhält man sie durch Eintragen von 1-5-naphtalindisulfosaurem Natron in die gleiche Menge 25 proc. Anhydrids und Erhitzen auf 140 bis 160°, bis die anfänglich dicke Masse dünnflüssig geworden ist. Eine ähnliche Vorschrift geben Kalle & Co., Patentanmeldung K. 11104 vom 13. Semptember 1893 (vergl. auch Patentanmeldung F 7004, Farbenfabriken Friedr. Bayer und Co., vom 18. August 1893 — versagt): 2 Thle. naphtalindisulfosaures Natron werden in 3 Thle. Schwefelsäuremonohydrat eingerührt, bei 40° mit 2,5 Thln. 70 proc. Anhydrids versetzt und auf 80 bis 90° erhitzt bis zur Dünnflüssigkeit resp. bis eine mit etwas Wasser versetzte Probe durch Kochsalz nicht mehr gefällt wird. Die Salze dieser Säure, die sich nach dieser Vorschrift fast ausschliesslich bildet, sind in Wasser sehr leicht löslich. Das neutrale Natronsalz scheidet sich bei vorsichtigem Zusatz von absolutem Alkohol zu einer Lösung in verdünntem Alkohol mit $4 H_2O$ in glänzenden wawellitartigen Nadeln ab, die beim Kochen mit Alkohol, unter Verlust von $2 H_2O$, in ein sandiges Krystallpulver übergehen. Ihr Chlorid, rhombische Tafeln aus Eisessig, schmilzt bei 148 bis 149°. Auch diese Säure liefert beim Nitriren eine Nitrotrisulfosäure, in welcher sich die Nitrogruppe (1) zu einem Sulforest in der Peristellung befindet. Daneben scheint eine isomere Säure zu entstehen.

Dieselbe Naphtalintrisulfosäure lässt sich (wesentlich umständlicher) auch nach der Methode des D. R.-P. Nr. 70296, S. 270, aus β-Naphtylamin-4-8-disulfosäure gewinnen.

Eine dritte Naphtalintrisulfosäure (2-4-6 = 3-5-7) entsteht nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 75432 (L. Cassella und Co.) S. 347, bei weiterem Sulfuriren der 2-6-Naphtalindisulfosäure. 33 Thle. des trockenen Natronsalzes werden in 100 Thln. Schwefelsäuremonohydrat gelöst und mit 30 Thln. einer 60 proc. rauchenden Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis auf Zusatz von Kochsalz zu einer verdünnten Probe kein disulfosaures Salz mehr abgeschieden wird. Die Säure ist nicht näher charakterisirt; durch Nitriren geht sie in 1-Nitronaphtalin-3-5-7-trisulfosäure über, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung einer 1-5-Amidonaphtol-3-7-disulfosäure dient.

Naphtalintetrasulfosäuren.

Der Ersatz von vier Wasserstoffatomen des Naphtalins durch Sulfogruppen gelingt nur durch Anwendung von rauchender Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Durch directes Sulfuriren von Naphtalin mit Vitriolöl unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid im Rohr bei 260° erhielt Senhofer (Ber. 8, 1486, und Monatsh. f. Chem. 3, 111) ein Gemenge von mindestens zwei Naphtalintetrasulfosäuren, von denen eine durch Darstellung krystallisirender Salze etwas näher charakterisirt

werden konnte. Die Stellung der Sulfogruppen ist unbekannt, die Säure bildet sich in zu schlechter Ausbeute, als dass eine technische Darstellung nach dieser Methode möglich wäre.

Ein anderes Verfahren ist im D. R.-P. Nr. 40893, S. 134, beschrieben, wonach sich eine Naphtalintetrasulfosäure glatt bilden soll beim Eintragen von Naphtalin in die fünffache Menge 40 proc. Anhydrids und neunstündigem Erhitzen auf 160°. Die Patentangaben sind jedoch nicht correct, es bilden sich verschiedene Säuren gleichzeitig, darunter auch Trisulfosäuren, die sich kaum von einander trennen lassen, und die directe Weiterverarbeitung liefert ein technisch unzulängliches Resultat.

Eine einheitliche Tetrasulfosäure entsteht dagegen, wenn man die Sulfurirung des Naphtalins in zwei getrennten Stadien vornimmt, zunächst 2-6-Naphtalindisulfosäure darstellt, diese dann (in Form ihres bei 200° getrockneten Kalksalzes) durch Erwärmen mit 3 Thln. 25 proc. Anhydrids in 2-6-8-Trisulfosäure und im geschlossenen Kessel sechs Stunden auf 260° erhitzt. Die freie Säure scheint in mässig concentrirter Schwefelsäure schwer löslich zu sein, ihr Natronsalz krystallisirt in farblosen, centimeterdicken Krystallen und lässt sich aus wässeriger Lösung durch Kochsalz aussalzen. Das Sulfochlorid bildet würfelähnliche, in Benzol und Aceton schwer lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 261 bis 262°. (Patentanmeldung F 7224 vom 11. December 1893, Friedr. Bayer und Co. — versagt.)

Durch Schmelzen mit Aetznatron lässt sich die Säure in eine α-Naphtoltrisulfosäure, bei weiterer Einwirkung in Dioxydi- und Trioxymonosulfosäure überführen, deren Untersuchungen zugleich über die Stellung der Sulfogruppen Aufschluss giebt: $SO_3H : SO_3H : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 5 : 7$. Hinsichtlich der technischen Verwendung vergl. D. R.-P. Nr. 79054, S. 390.

Nach der Methode des D. R.-P. Nr. 70296, S. 270, lassen sich aus α-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure, sowie aus β-Naphtyl-3-6-8-trisulfosäure durch Ersatz der Amidogruppe durch SO_3H zwei weitere einheitliche Naphtalintetrasulfosäuren, 1-3-6-8 und 2-3-6-8, gewinnen, deren Sulfochloride bei 282 bis 283° (farblose, kurze Prismen, schwer löslich in Benzol, etwas leichter löslich in Aceton) resp. 309 bis 310° (in Benzol schwer lösliche, weisse Nädelchen) schmelzen. Technische Verwerthung haben dieselben bis jetzt nicht gefunden.

Nitronaphtalinsulfosäuren.

Die grosse technische Wichtigkeit dieser Verbindungen rechtfertigt eine gesonderte Besprechung derselben, die sich jedoch bei den weitgehenden Analogien in Bildung und Verhalten jeder einzelnen im wesentlichen auf die genetischen Beziehungen beschränken darf.

Nitro- und Dinitronaphtalinsulfosäuren entstehen bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Naphtalinsulfosäuren oder durch Sulfuriren von Mononitronaphtalin. (Die bisher bekannten Di-

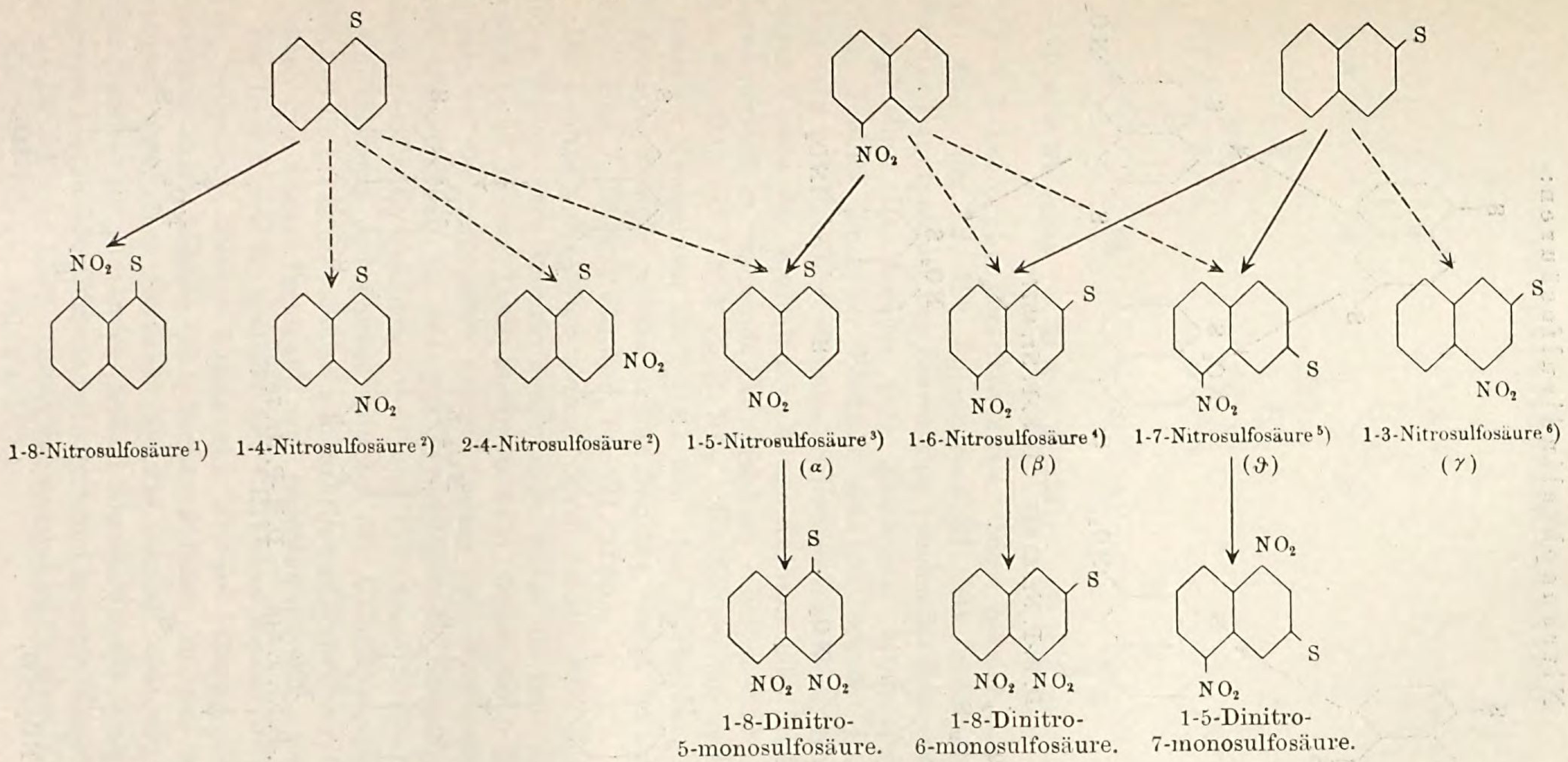
und Trinitronaphtaline werden von Schwefelsäure nicht sulfurirt, sondern in complicirter Weise in anderer Richtung verändert.) Die erste Methode ist technisch die weitaus wichtigere, da sie die mannigfachsten Resultate liefert. Die Reactionsbedingungen sind hierbei durchgängig dieselben. Die in concentrirter Schwefelsäure gelöste oder suspendirte Naphtalinsulfosäure resp. das bei der Sulfurirung von Naphtalin erhaltene Gemisch wird in der Kälte mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure versetzt und die Nitrirung durch längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur vollendet. Ganz ähnliche, wenn auch mit obigen nicht immer völlig übereinstimmende Resultate werden erhalten, wenn (bei Laboratoriumsversuchen) die getrockneten naphtalinsulfosauren Salze oder Naphtalinsulfochloride mit concentrirter wässeriger Salpetersäure nitrirt werden, wobei meist eine etwas höhere Temperatur (Wasserbad) erforderlich ist.

Das Hauptproduct der Reaction sind in allen Fällen α-Nitronaphtalinsulfosäuren. β-Nitroderivate treten dabei nur selten und in untergeordneter Menge auf. Hinsichtlich der Stellung der substituirenden Nitrogruppe zu schon vorhandenen Sulfogruppen lassen sich einige Gesetzmässigkeiten nicht verkennen: die Nitrogruppe tritt niemals in die Orthostellung zu einer α- oder β-Sulfogruppe, dagegen mit Vorliebe in die Peristellung (8) zu einer α-, in die Stellung 5-8 (oder 4) zu einer β-Sulfogruppe (vergl. die nebenstehende Tabelle). Wirken zwei Sulfogruppen im Naphtalinkern bei der Nitrirung orientirend, so entstehen deshalb fast stets, bei den technisch zugänglichen Naphtalintrisulfosäuren stets einheitliche Nitrosäuren, während beim Nitriren von Naphtalinmonosulfosäuren mehrere Isomere gleichzeitig auftreten. Die Trennung derselben erfolgt auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Salze oder Sulfochloride; sie ist technisch häufig nicht leicht ausführbar und wird deshalb das ungeschiedene Nitrirungsproduct meist als solches weiter verarbeitet auf Dinitronaphtalin- resp. Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren, welche eine bequemere Trennung gestatten.

1-3-Nitronaphtalinsulfosäure bildet sich in sehr kleiner Menge, ca. 5 Proc., bei der Nitrirung von β-Naphtalinsulfosäure (Cleve, Ber. **19**, 2180; vergl. Armstrong und Wynne, Proc. chem. soc. **62**, p. 17) und lässt sich nur schwierig mit Hülfe des Baryumsalzes isoliren, dessen Löslichkeit in der Mitte liegt zwischen der der überwiegend entstehenden 1-6- und 1-7-Säuren. Chlorid, Schmp. 140°, Amid, Schmp. 225°. Die geringe Ausbeute an dieser wie an der folgenden Säure hat die technische Verwendung bisher ausgeschlossen.

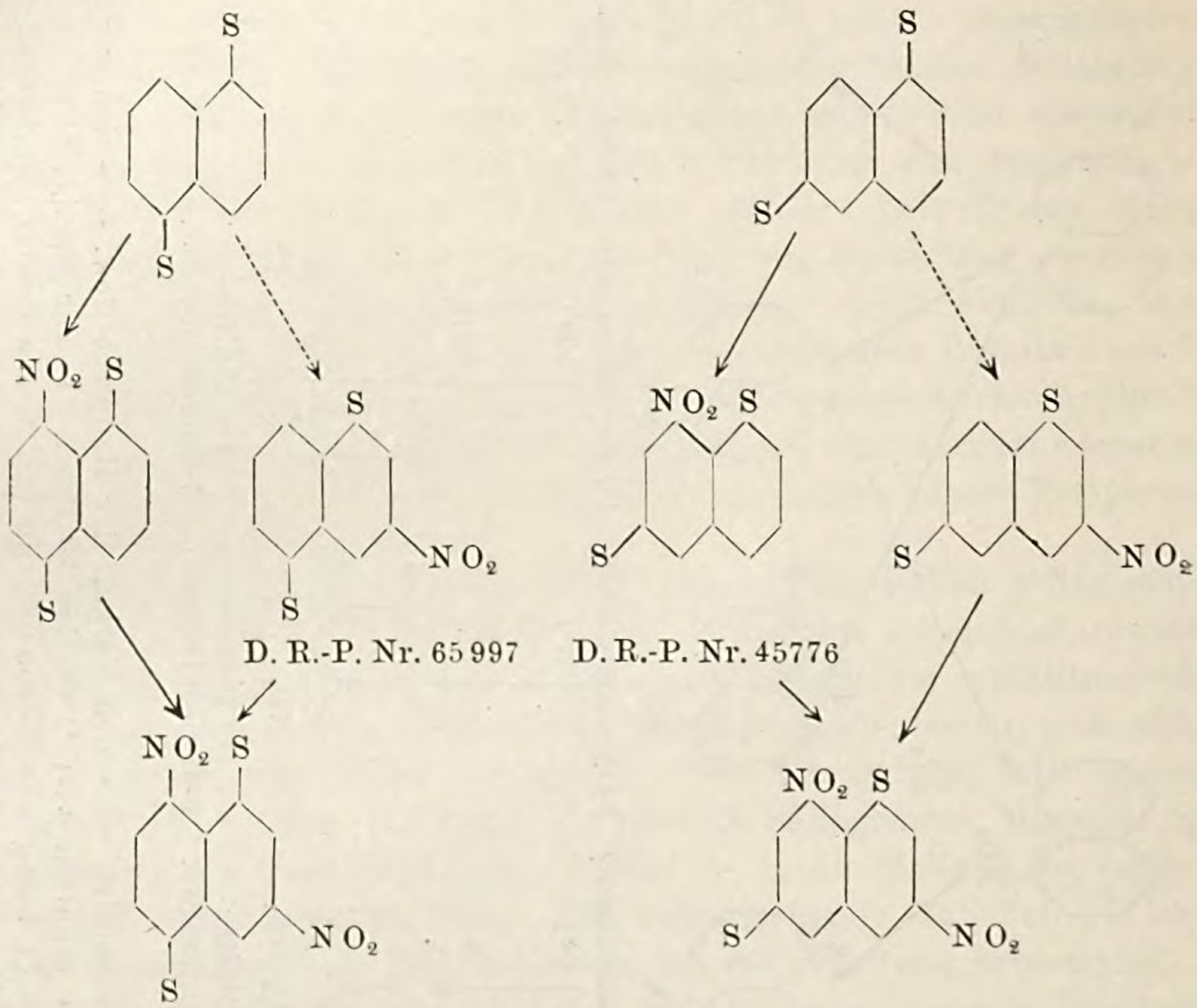
1-4-Nitronaphtalinsulfosäure wurde von Cleve, Ber. **23**, 958, bei der Nitrirung von α-Naphtalinsulfosäure mit rauchender Salpetersäure in sehr kleiner Menge neben 1-5-Säure beobachtet. Isolirung durch das Kaliumsalz und Chlorid, Schmp. 99°. Bei der technischen Nitrirung von α-Naphtalinsulfosäure mit Salpeterschwefelsäure konnte ihre Bildung nicht nachgewiesen werden.

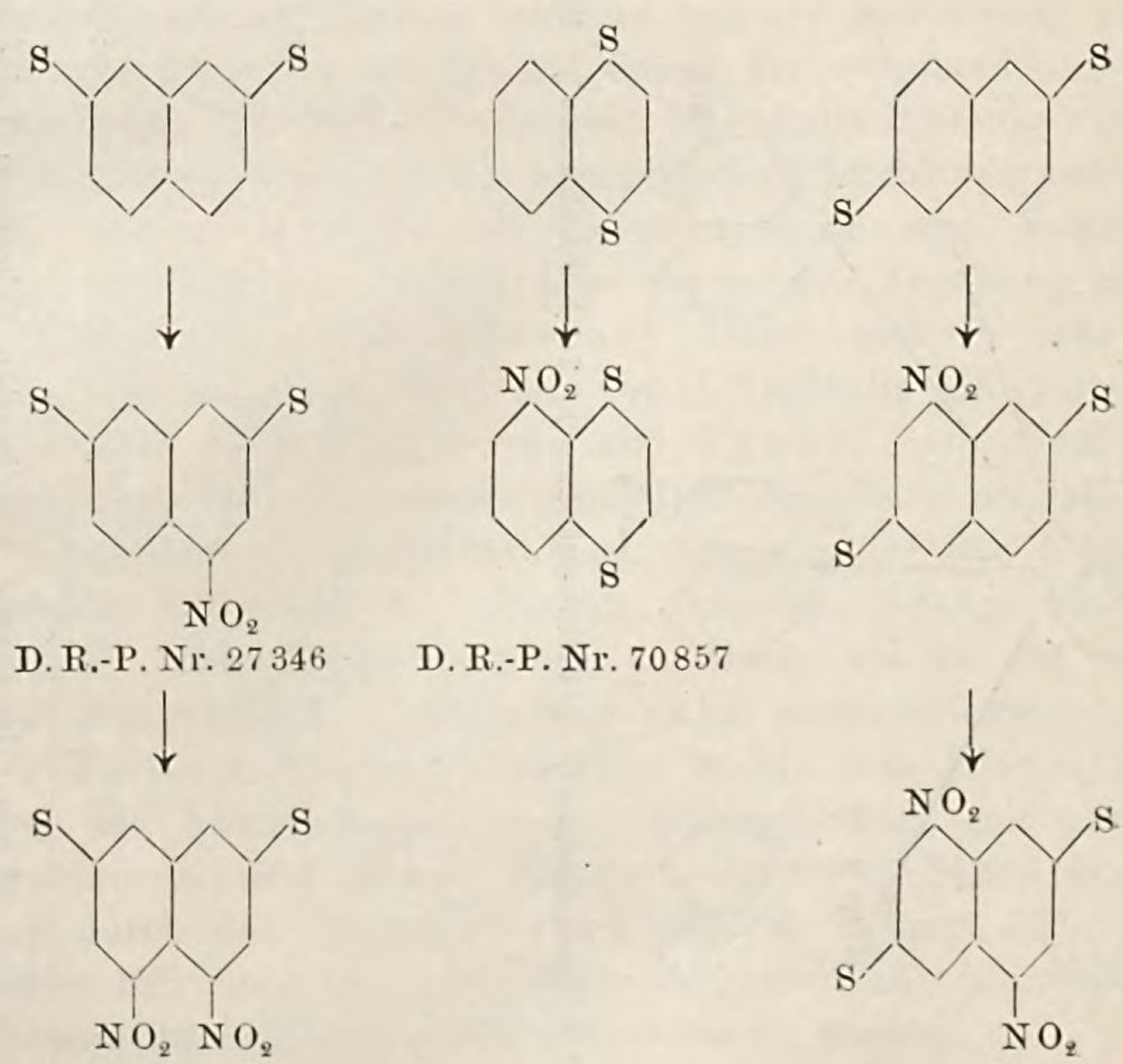
Nitronaphtalinmonosulfosäuren.



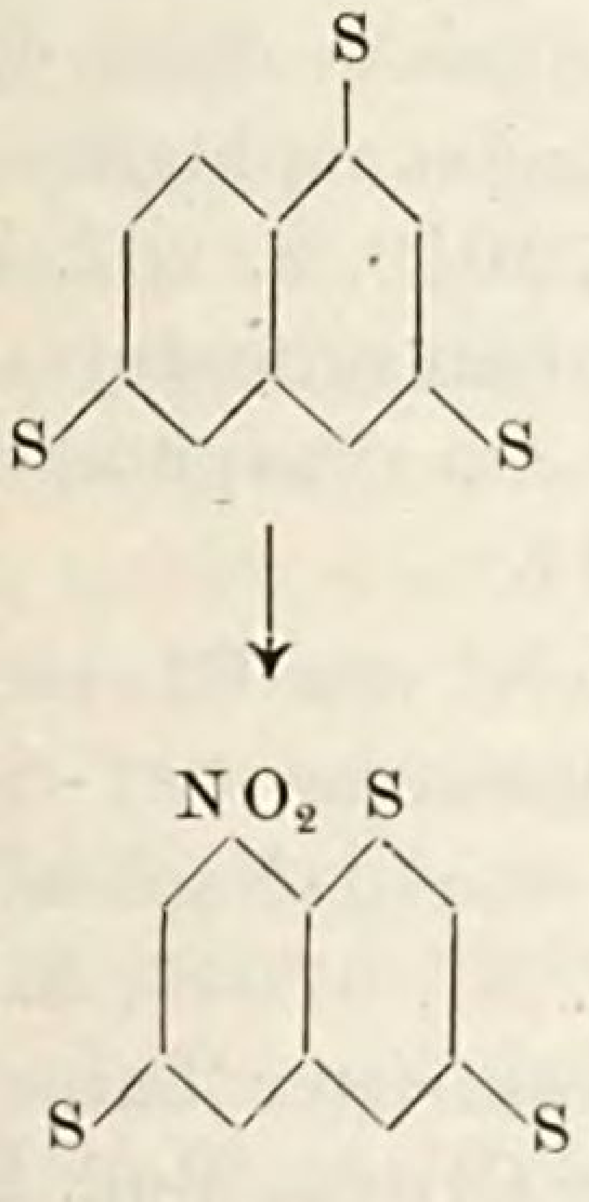
Anm. In dieser wie in den folgenden Tabellen repräsentirt ——→ den Verlauf der Hauptreaction, - - -→ den der Nebenreactionen. Hinsichtlich der Ausbeute werden durchschnittlich erhalten von [1]) 60 bis 70 Proc., [2]) sehr wenig, [3]) 20 Proc. aus Naphtalin-α-sulfosäure, ca. 80 Proc. aus α-Nitronaphtalin, [4]) und [5]) wenig aus Nitronaphtalin (1-7 überwiegend), annähernd gleiche Mengen aus Naphtalin-β-sulfosäure, [6]) ca. 5 Proc. Bei technischen Nitrirungen lässt sich neben diesen Säuren die Bildung kleiner Mengen von Dinitrosäuren kaum vermeiden.

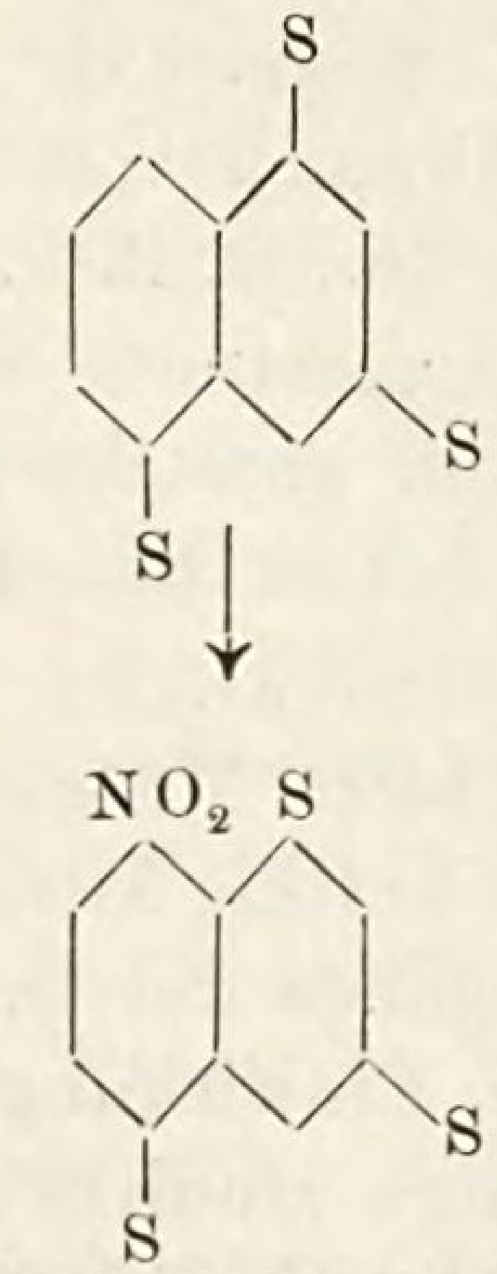
Nitronaphtalindisulfosäuren:

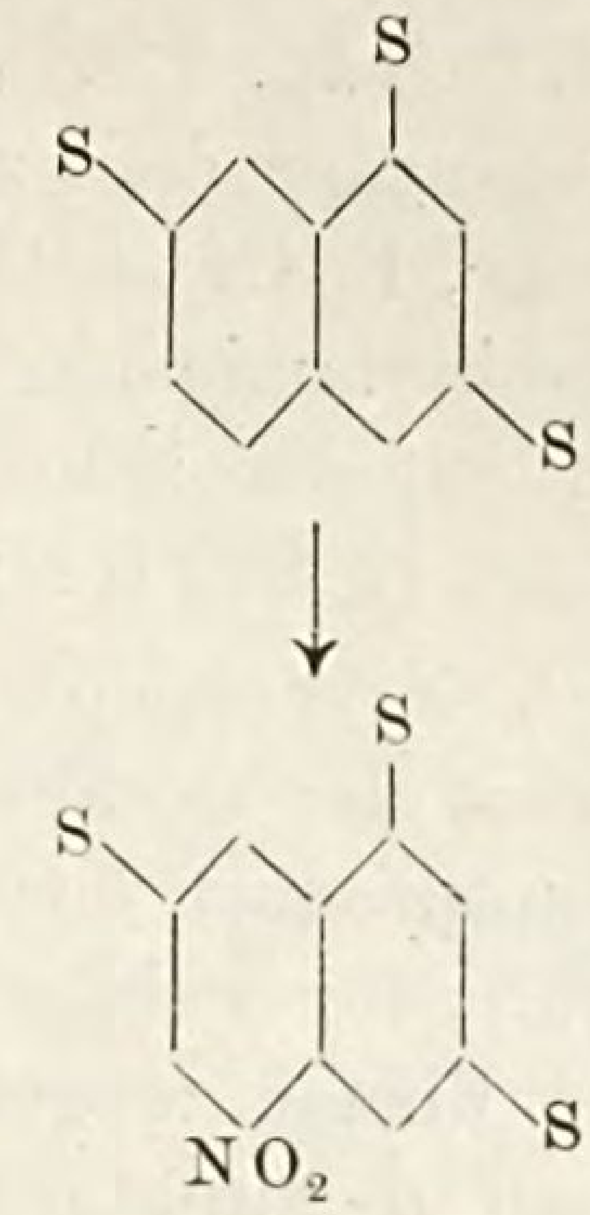




Nitronaphtalintrisulfosäuren:


D. R.-P. Nr. 56058


D. R.-P. Nr. 80741


D. R.-P. Nr. 75432.

1-5-Nitronaphtalinsulfosäure. Diese bereits von Laurent 1849, Ann. chim. 72, 298; Compt. rend. 31, 537, beschriebene Säure bildet das Hauptproduct der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Nitronaphtalin. Da dieselbe aber gleichzeitig condensirend unter Bildung dunkler amorpher Producte einwirkt, wendet man zweckmässig (ein mit H_2SO_4 verdünntes) Schwefelsäurechlorhydrin an, wie es durch Zusatz der äquivalenten Menge Kochsalz oder Einleiten von Chlorwasserstoff in rauchende Schwefelsäure erhalten wird, und zwar 1 Mol. SO_3HCl auf 1 Mol. $C_{10}H_7NO_2$. Die Sulfurirung verläuft dann bei mässiger Temperatur (90^0) glatt und ohne Harzbildung. (Bezüglich älterer, weniger vortheilhafter Angaben vergl. Schmidt und Schaal, Ber. 7, 1367; Palmaer, Ber. 21, 3260.)

Die Isolirung der Säure gelingt durch Zusatz etwa des gleichen Volums Wasser zum Sulfurirungsgemisch, wobei die freie Säure beim Erkalten (zum grossen Theil) auskrystallisirt, ferner durch Zusatz von Kochsalz zu der verdünnten sauren Lösung (als Natronsalz), sowie durch Ueberführung in das gut krystallisirende Kalksalz. Kleine Mengen gleichzeitig gebildeter 1-6- und 1-7-Säure bleiben hierbei in den Mutterlaugen und können mittelst der Chloride isolirt werden (Palmaer l. c.). Für die technische Verarbeitung (Dinitrirung, Reduction) ist jedoch eine weitere Reinigung resp. Isolirung nur selten nothwendig.

Die freie Säure krystallisirt mit $4H_2O$ aus Wasser in leicht löslichen, hellgelben, flachen Nadeln von intensiv bitterem Geschmack; concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure fällen sie aus wässerigen Lösungen, desgleichen Kochsalz (als Natronsalz). Das mit $2H_2O$ in flachen, perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirende Kalksalz zeigt eine grosse Löslichkeitsdifferenz in kaltem und heissem Wasser, bei 100^0 75 g, bei 16^0 3,4 g im Liter. (Bezüglich anderer Salze vergl. Erdmann, Ann. 275, 247; Cleve, Bull. 24, 507.)

Es gelingt nicht, die Säure durch rauchende Schwefelsäure weiter zu sulfuriren. Durch Erhitzen mit reinem SO_3HCl bildet sich nur das Chlorid, Schmp. 113° (Amid, Schmp. 225°). Technisch dient die Säure als Ausgangsproduct zur Darstellung von 1-8-Dinitronaphtalin-5-monosulfosäure, L. Cassella und Co., D. R.-P. Nr. 70019, S. 267, und von 1-5-Naphtylaminsulfosäure (sogenannte Naphtalidinsulfosäure). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht glatt Azoxynaphtalindisulfosäure, $(C_{10}H_6SO_3HN)_2O$. (Alén, Bull. **45**, 184.)

1-6-Nitronaphtalinsulfosäure, β-Säure von Cleve, bildet sich neben der annähernd gleichen Menge der isomeren 1-7-Säure als ein Hauptproduct der technischen Nitrirung von β-Naphtalinmonosulfosäure, für welche die Angaben des D. R.-P. Nr. 67017, S. 235 als Beispiel dienen mögen. Die Einwirkung concentrirter Salpetersäure allein auf β-Naphtalinsulfosäure studirte zuerst Cleve, Bull. **26**, 444; Ber. **19**, 2179; Palmaer, Ber. **21**, 3260; Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. **62**, 17; Ber. **24**, R. 654, auf Naphtalinsulfochlorid, Erdmann und Süvern, Ann. **275**, 230. Die Ergebnisse sind bei dieser Art der Nitrirung nahezu die gleichen, doch scheint hierbei die Menge der gleichzeitig entstehenden 1-7-Säure zu überwiegen.

Die Trennung beider Säuren gelingt durch ihre Baryumsalze (das der 1-6-Säure ist schwerer löslich) nur schwierig und wird deshalb technisch nur selten durchgeführt. Besser geeignet zur Reindarstellung im Laboratorium sind die Nitrosulfochloride, welche sich durch Auskochen im Extractionsapparat mit Schwefelkohlenstoff von einander trennen lassen (1-7-NO_2SO_2Cl sehr schwer löslich). Eine andere approximative Trennungsmethode basirt auf der verschiedenen Löslichkeit der freien Säuren in starker Mineralsäure. 1-6-Nitronaphtalinsulfosäure ist in starker Salzsäure löslich, 1-7 fast unlöslich und auch in mässig verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) schwerer löslich als 1-6.

Von den Salzen der 1-6-Nitronaphtalinsulfosäure (vergl. Cleve, Bull. **26**, 444; Erdmann und Süvern l. c.) ist namentlich das gut krystallirende Ammoniumsalz charakteristisch, grosse citronengelbe, rhombische Nadeln, die sich in der Kälte in 13 Thln. Wasser lösen (das entsprechende 1-7-Salz ist bedeutend leichter löslich). Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ba + H_2O$, dünne, gelbe Blättchen, löst sich bei 22° in 782 Thln. Wasser.

Das Säurechlorid, Schmp. 125,5°, geht beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Wasser auf 130° in die Säure über. Amid, Schmp. 180°.

Bei der Reduction liefert die Säure die technisch verwendete 1-6-Naphtylaminsulfosäure, bei weiterer Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure 1-8-Dinitronaphtalin-6-sulfosäure, D. R.-P. Nr. 67017, S. 235.

1-7-Nitronaphtalinsulfosäure (ϑ- oder δ-Säure von Cleve) Darstellung, Eigenschaften und Trennung siehe oben. Das Chlorid schmilzt bei 169°, das Amid bei 216°.

1-8-Nitronaphtalinsulfosäure ist das Hauptproduct der Nitrirung von α-Naphtalinsulfosäure, resp. Naphtalinsulfochlorid (D. R.-P. Nr. 40571, S. 47, Erdmann und Süvern, Ann. 275, 230), neben ca. 20 Proc. der 1-5-Säure, von welcher sie durch die leichte Löslichkeit ihres Kalksalzes bequem getrennt werden kann. Da jedoch die entsprechenden 1-8- und 1-5-Naphtylaminsulfosäuren in ihren Salzen noch grössere Löslichkeitsdifferenzen zeigen, wird eine Trennung der Nitrosäuren technisch meist nicht ausgeführt. Zur Reindarstellung im Kleinen nitrirt man zweckmässig α-Naphtalinsulfochlorid mit 3 Thln. Salpetersäure von 1,47 spec. Gew. bei — 5 bis + 3° und extrahirt das mit Soda gewaschene und getrocknete Gemenge mit Schwefelkohlenstoff im Extractionsapparat, wobei vorwiegend 1-5-Verbindung in Lösung geht. Reines 1-8-Nitrosulfochlorid zersetzt sich bei 161° und wird von Alkalien leicht und glatt, von Wasser bei höherem Erhitzen nur schwierig und unter Dunkelfärbung verseift. Sulfamid, seideglänzende, weisse Prismen, Schmp. 185°. Die Säure selbst wie ihre Salze sind durchgängig in Wasser sehr leicht löslich. (Erdmann l. c.)

Hinsichtlich der technischen Verwerthung vergl. D. R.-P. Nr. 40571, S. 47. Die von Cleve bei der Nitrirung von α-Naphtalinsulfosäure in sehr kleiner Menge isolirte 1-4-Nitrosäure konnte von Erdmann und Süvern, sowie bei technischen Darstellungen nicht aufgefunden werden. Dagegen scheint dabei ebenfalls in sehr kleiner Menge β-Nitronaphtalin-4-sulfosäure aufzutreten.

Für die Herstellung von Nitronaphtalindi- und -trisulfosäuren spielen technisch naturgemäss diejenigen Naphtalinsulfosäuren die Hauptrolle, die durch directes Sulfuriren von Naphtalin gewonnen werden können (1-5, 1-6, 2-6, 2-6, 2-7; 1-3-6, 1-3-7, 1-3-5).

Dieselben werden meist ohne vorherige Isolirung in der Sulfurirungsmasse in der oben angegebenen Weise nitrirt, wobei dann allerdings wegen des wenn auch nur untergeordneten Vorhandenseins isomerer Naphtalinsulfosäuren in der Masse selten ganz einheitliche Resultate erzielt werden.

1-5-Naphtalindisulfosäure liefert bei der Nitrirung vorwiegend α-(1)-Nitronaphtalin-4-8-disulfosäure, über welche nähere Angaben nicht vorliegen (vergl. D. R.-P. Nr. 45776, S. 158). Daneben entsteht in geringerer Menge (circa die Hälfte) die β-(2)-Nitronaphtalin-4-8-disulfosäure, die sich in Folge der schwereren Löslichkeit ihres Natron- oder Kalisalzes isoliren lässt (vergl. D. R.-P. Nr. 65996, S. 229). Das Natriumsalz krystallisirt in hellgelben, büschelförmig gruppirten Nadeln. Erstere Säure liefert bei der Reduction α-Naphtylamindisulfosäure S, letztere die β-Naphtylamindisulfosäure C.

Die Nitrirung der 1-4-Naphtalindisulfosäure verläuft ganz einheitlich und ergiebt 1-Nitronaphtalin-5-8-disulfosäure (vergl. D. R.-P. Nr. 70857, S. 278). Ohne technisches Interesse.

Wichtiger ist die Nitrirung der 1-6-Naphtalindisulfosäure, das

Hauptproduct der Reaction ist hier α-Nitronaphtalin-3-8-disulfosäure, welche sich als Natron- oder Kalisalz durch Aussalzen des mit etwas Wasser verdünnten Nitrirungsgemisches leicht isoliren lässt. (Bernthsen, Ber. 22, 3328.) Das neutrale Kaliumsalz ist in Wasser leicht, in Kalilauge fast unlöslich und krystallisirt wasserfrei in kurzen, gelben Nadeln, das Calcium- und Baryumsalz bilden leicht lösliche, schwach gelbe Nadeln, das Zinksalz lange, dünne, fast farblose Krystalle. Blei- und Kupfersalze sind sehr leicht löslich. (Friedländer, Ber. 28, 1536.) Bei Einwirkung concentrirter Alkalien in der Hitze erleidet die Säure eine merkwürdige Umwandlung, so entsteht daraus glatt 1-4-Nitrosonaphtol-3-8-disulfosäure (Friedländer l. c.). Bei der Reduction mit Eisen und Salzsäure bildet sich die technisch wichtige, sogenannte α-Naphtylamindisulfosäure ε, wogegen bei der Einwirkung von Bilsulfit auffallender Weise α-Naphtylamintrisulfosäure (3-6-8) entsteht (vergl. D. R.-P. Nr. 76438, S. 356). Bei weiterem Nitriren geht die Säure in 1-6-Dinitronaphtalin-3-8-disulfosäure über.

Neben obiger α-Nitronaphtalindisulfosäure bilden sich gleichzeitig kleine Mengen (ca. 10 Proc.) einer zuerst von M. Andresen beobachteten β-Nitronaphtalin-3-8-disulfosäure. (Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1891, p. 27.)

Da nun technisch niemals reine 1-6-Naphtalindisulfosäure, sondern nur das Sulfurirungsgemisch, welches stets 1-5-Säure enthält, zur Nitrirung gelangt, so enthält das Reactionsproduct, wie es z. B. nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 45776, S. 158, oder Nr. 52724, S. 177 erhalten wird, stets mindestens vier Nitrosäuren, von denen die 1-3-8-Nitrodisulfosäure nur ca. 40 Proc. ausmacht.

Die Nitrirung der 2-6- und 2-7-Naphtalindisulfosäure, die eingehender zuerst von Alén (Bull. soc. chim. 39, p. 63; Ber. 17, R. 435) untersucht wurde, scheint einheitlich zu verlaufen.

Aus α-Disulfosäure (2-7) entsteht α-Nitronaphtalin-3-6-disulfosäure (die Angabe von Cleve, Ber. 25, 2485, dass dieser Säure die Stellung 1-2-7 zukomme, ist irrthümlich), welche in Wasser sehr leicht löslich ist und in feinen Nadeln krystallisirt. Von den Salzen krystallisirt das Kaliumsalz mit 3, das Natriumsalz mit 6, das Silbersalz mit 3, das Baryum- und Calciumsalz mit 5, das Bleisalz mit 4 Mol. H_2O.

Das Chlorid, $C_{10}H_5NO_2(SO_2Cl)_2$, das aus Benzol in grossen, gelben Tafeln (mit Krystallbenzol), aus Eisessig in kleinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 140 bis 141° krystallisirt, wurde durch Nitriren von α-Naphtalindisulfochlorid mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt; beim Erhitzen mit Wasser auf 150° geht es in die Säure über. $C_{10}H_5NO_2(SO_2NH_2)$, Schmp. 286 bis 287°. Bei weiterem Nitriren liefert die Säure 1-8-Dinitronaphtalin-3-6-disulfosäure.

β-Naphtalindisulfosäure (2-6) geht beim Nitriren (ohne Bildung von Isomeren) in 1-Nitronaphtalin-3-7-disulfosäure über. Leicht

lösliche Schuppen. Ihr Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei, die Natrium-, Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalze mit 2 Mol. H_2O, Schmp. des Chlorids 190 bis 192°; des Amids, schwer lösliche, fast farblose flache Nadeln, 285°. Bei weiterem Nitriren entsteht 1-5-Dinitronaphtalin-3-7-disulfosäure, D. R.-P. Nr. 61174, S. 214.

Die im D. R.-P. Nr. 27346, S. 106 erwähnte Nitronaphtalindisulfosäure ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch obiger beiden Säuren, von denen aber die Säure 1-3-7 je nach der Sulfurirung mehr oder weniger überwiegt.

Nitronaphtalintrisulfosäuren

sind bisher als solche nicht näher beschrieben. Ihre Bildung aus den drei bekannten Naphtalintrisulfosäuren (vergl. Tabelle, S. 491) ergiebt sich nur aus der Ueberführung des Reactionsproductes in die entsprechenden α-Naphtylaminsulfosäuren. Es scheint, dass bei der Nitrirung einheitliche Säuren gebildet werden, die die Stellung von 1-Nitro-3-6-8-, -3-5-7- und -4-6-8-trisulfosäuren besitzen. Vergl. darüber die Tabelle auf S. 515.

Dinitronaphtalinsulfosäuren.

Die vorliegenden Angaben über diese Verbindungen sind sehr dürftig und beschränken sich auf Bildungsweise und Constitution. Die Darstellung ist, unter Anwendung der doppelten Menge Salpetersäure, die gleiche, wie die der Mononitrosäuren, von denen sie sich durchgängig durch schwerere Löslichkeit unterscheiden; sie lassen sich sämmtlich aus dem mit Wasser verdünnten Nitrirungsgemisch durch Zugabe von Kochsalz aussalzen. Die neu eintretende Nitrogruppe scheint zur vorhandenen mit Vorliebe in die Stellung 8 oder 5, zur Sulfogruppe in die Stellung 8 oder 3 zu treten. Vergl. hierüber die Tabelle auf S. 514.

Dinitronaphtalinsulfosäuren sind ein wichtiges Ausgangsproduct für die Darstellung der Naphtylendiamin- und Amidonaphtolsulfosäuren.

α-Naphtylamin.

Die Bildung dieser für die Farbentechnik überaus wichtigen Base bei der Reduction von Nitronaphtalin wurde zuerst von Zinin (J. pr. Chem. **27**, 140) beobachtet; sie entsteht ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf α-Naphtol bei höherer Temperatur, D. R.-P. Nr. 14612, S. 89, beim Erhitzen von α-Naphtol mit Natriumacetat (2,4 Thle.), Salmiak (0,8 Thle.) und Eisessig (1 Thl.) auf 270° (in Form von Acetnaphtalid — bis 62 Proc. des α-Naphtols, Calm, Ber. **15**, 166) oder von Chlorcalciumammoniak auf 270° bis 75 Proc. (Benz, Ber. **16**, 14) neben Dinaphtylamin. Zur technischen Darstellung kommt nur die erste Methode, und von den zahlreichen möglichen Reductions-

mitteln ausschliesslich Eisen und wenig Salzsäure in Betracht. Nähere Angaben hierüber liegen von O. N. Witt (Chem. Ind. 1887, S. 215) und L. Paul (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 145) vor.

Letzterer beschreibt die Darstellung in folgender Weise: 600 Thle. technisches Nitronaphtalin (vom Erstarrungspunkt 50,5°) werden bei einer Temperatur von 80 bis 85° in kleinen Antheilen in eine Mischung von 800 Thln. gesiebter Eisenspäne, 40 Thln. chlorfreier Salzsäure, 400 Thln. Wasser (eine geringere Menge verschlechtert die Ausbeute) unter Umrühren eingetragen und einige Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Man macht hierauf mit Kalkmilch schwach alkalisch und treibt das Naphtylamin mit stark überhitztem Wasserdampf über. Die Destillation beginnt bei ca. 150° und ist bei 260 bis 270° vollendet. Zu hohe Temperatur ist hierbei nach Möglichkeit zu vermeiden, da bei derselben das in der Masse enthaltene Eisenoxydoxydul oxydirend und zersetzend auf Naphtylamin einwirkt. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde auch die Reductionsmasse in dünneren Schichten etagenförmig auf Blechen in der Destillationsretorte zu vertheilen, nachdem das Naphtylamin durch Schlemmen mit Wasser möglichst vom Eisen getrennt war. Ein Vorschlag der chemischen Fabrik Grünau Landshoff und Meyer, D. R.-P. Nr. 83560, den magnetischen Eisenoxydoxydulschlamm mittelst starker Elektromagnete vom Naphtylamin zu trennen, hat keine praktischen Resultate ergeben. Die Ausbeute beträgt 65 bis 70 Proc. des angewandten Nitronaphtalins (Theorie 81,7 Proc.). Das Rohproduct wird vom Wasser getrennt und nochmals trocken destillirt, zweckmässig unter vermindertem Druck. (Bei der Destillation wirkt Luft gleichfalls oxydirend auf Naphtylamindämpfe ein.) Das so erhaltene Naphtylamin des Handels ist schwach grauviolett, färbt sich an der Luft vermuthlich in Folge eines kleinen Gehaltes an 1-8-Naphtylendiamin allmählich dunkler (O. N. Witt l. c.), soll frei von öligen Bestandtheilen sein und sich fast vollständig in verdünnter Salzsäure auflösen. Für die technische Weiterverarbeitung ist es rein genug.

Chemisch rein, in weissen, luftbeständigen Nadeln vom Schmelzpunkt 50°, Siedepunkt 300°, erhält man es durch Krystallisation aus Alkohol. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser, ist mit Wasserdämpfen von 100° schwer flüchtig und besitzt einen charakteristischen, unangenehmen, anhaftenden Geruch. Gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Silber-, Gold- und Platinsalze führen es in Lösung leicht in ein blaues amorphes Oxydationsproduct, sogenanntes Naphtameïn, über, mit stärkerer (Chromsäure) entsteht neben amorphen braunen Producten etwas α-Naphtochinon und Phtalsäure (Nölting und Reverdin, Ber. **12**, 2306). Von den gut krystallisirenden beständigen Salzen seien hier nur das Hydrochlorat, $C_{10}H_7NH_2 . HCl$ — leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, sehr schwer in Salzsäure — und das Sulfat, $(C_{10}H_7NH_2)_2 H_2SO_4 + 2 H_2O$, sehr schwer lösliche, glänzende Blättchen, erwähnt. Beim Er-

hitzen der Salze mit Wasser auf 200° bildet sich unter Ammoniakabspaltung glatt α-Naphtol. D. R.-P. Nr. 74879, S. 328.

Die Substitutionsproducte der Amidogruppe spielen bis jetzt in der Farbentechnik eine ziemlich untergeordnete Rolle. Durch längeres Kochen mit Eisessig (1,2 bis 1,5 Thln.) entsteht in normaler Weise Acet-α-naphtalid, $C_{10}H_7NH.COCH_3$, Schmelzpunkt 159°, das durch vorsichtiges Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte in 1-5-Acet-α-naphtalidsulfosäure, D. R.-P. Nr. 42874, S. 150, durch Nitriren in Nitronaphtylamin 1-2 und 1-4 übergeführt wird. Besser eignet sich zu letzterer Reaction die α-Naphtyloxaminsäure, $C_{10}H_7NH.CO.COOH$ (schwer löslich in kaltem Wasser), die nach Ballo (Ber. **6**, 247) beim Kochen mit Oxalester mit Naphtylamin dargestellt wird, bequemer aber durch Erhitzen desselben mit überschüssiger, krystallinischer Oxalsäure auf 140 bis 145° erhalten werden kann.

Auffällig, im Vergleich zum Dimethylanilin, ist die geringe Verwendung des Dimethyl-α-naphtylamins, $C_{10}H_7N(CH_3)_2$, in der Farbenindustrie, obwohl sich dasselbe bequem in bekannter Weise durch Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin und Holzgeist unter Druck technisch herstellen lässt (Hantzsch, Ber. **13**, 348). Flüssigkeit vom Siedepunkt 272 bis 274°. Nähere Angaben über einige Reactionen und Derivate desselben machten P. Friedländer und P. Welmans, Ber. **21**, 3123. Diäthyl-α-naphtylamin, Siedepunkt 282 bis 284°.

Brauchbarer haben sich dagegen die dem Diphenylamin etc. entsprechenden Phenyl- und Tolyl-α-naphtylamine, $C_{10}H_7NH.C_6H_5$, erwiesen, welche entweder wie ersteres durch Erhitzen von α-Naphtylamin und salzsaurem Anilin (Toluidin) auf 240° (Girard, Bull. **18**, 68; Streiff, Ann. **209**, 152), oder besser aus α-Naphtol, Anilin und Chlorcalcium bei 280° (Friedländer, Ber. **16**, 2077) erhalten werden. Phenyl-α-naphtylamin, Schmelzpunkt 62°, p-Tolyl-α-naphtylamin, Schmelzpunkt 78°, o-Tolyl-α-naphtylamin, Schmelzpunkt 94 bis 95°. Die Verbindungen, die nur noch sehr schwach basische Eigenschaften zeigen, finden als solche oder in Form ihrer Sulfosäuren Anwendung, die indess durch Einwirkung von Anilin auf die entsprechenden α-Naphtylaminsulfosäuren erhalten werden. Vergl. D. R.-P. Nr. 71168, S. 283.

Benzylnaphtylamin, $C_{10}H_7NH.CH_2C_6H_5$, Schmelzpunkt 66 bis 67°, aus Naphtylamin und Benzylchlorid, dient zur Herstellung eines Chinonimidfarbstoffes. (Nilblau BB.)

α-Naphtylsulfaminsäure, $C_{10}H_7NH.SO_3H$, resp. deren Salze, wurde zuerst von Piria bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniumsulfit auf Nitronaphtalin, neben Naphthionsäure (siehe darunter) erhalten und Thionaphtamsäure genannt. Bequemer erhält man sie nach dem Verfahren von W. Traube (Ber. **23**, 1653; **24**, 360) durch Behandeln von α-Naphtylamin (2 Mol. in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Chloroform) mit 1 Mol. Schwefelsäurechlorhydrin.

Das in der Kälte ziemlich schwer lösliche, aussalzbare Natronsalz der im freien Zustande unbeständigen Säure erleidet beim Erhitzen (in sauerstofffreier Atmosphäre) auf 185 bis 190⁰ eine Umlagerung und geht in 1-Naphtylamin-2-sulfosäure über (vergl. D. R.-P. Nr. 79132, S. 395).

Von den zahlreichen Substitutionsproducten des α-Naphtylamins finden die wichtigen Sulfosäuren weiter unten eine eigene Behandlung. Desgleichen die α-Amidonaphtole, Naphtylendiamine und deren Sulfosäuren. Von Halogenderivaten kommen vorläufig keine, von Nitroderivaten fast nur α-Nitro-α-naphtylamin 1-4 zur Verwendung. Die Nitrirung des α-Naphtylamins liefert unter verschiedenen Versuchsbedingungen sehr verschiedene Ergebnisse. Bei Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf eine Lösung von Naphtylamin in concentrirter Schwefelsäure entsteht vorwiegend 1-5- neben 1-8-Verbindung und anderen Producten, beim Nitriren von Acetnaphtalid dagegen vorwiegend (neben 1-2) 1-4-Acetnitronaphtalid (Liebermann, Ann. **183**, 232); auch Naphtyloxaminsäure liefert beim Behandeln mit wässeriger Salpetersäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 58227, S. 207 dasselbe Resultat. Die Verbindung, Schmelzpunkt 190⁰, dient zur Herstellung einiger Azofarbstoffe, als Acetverbindung zur Gewinnung von Acetnaphtylendiamin. Das isomere 1-2-Derivat, Schmelzpunkt 158⁰, liefert eine sehr leicht zersetzliche Diazoverbindung und findet keine praktische Verwendung; desgleichen das bei weiterem Nitriren von Acetnaphtalid entstehende 2-4-Dinitro(acet)naphtylamin, Darstellung Meldola, Ber. **19**, 2683.

α-Naphtylaminsulfosäuren.

Für die Darstellung der grossen Zahl der bis jetzt bekannten α-Naphtylaminsulfosäuren stehen der Farbenindustrie hauptsächlich zwei Methoden zu Gebote:

1. Sulfurirung von Naphtylamin,
2. Reduction von α-Nitronaphtalinsulfosäuren.

Beide ergänzen sich in erwünschter Weise, indem nach der einen meist andere Isomere erhalten werden, als nach der anderen, oder bei einer Combination beider.

Eine verhältnissmässig kleine Zahl wenig wichtiger Säuren ist 3. nach einem dem ersten entgegengesetzten Verfahren gewonnen worden. Beim Erhitzen mit mässig verdünnten Mineralsäuren wird aus einigen Naphtylaminpolysulfosäuren unter Wasseraufnahme Schwefelsäure abgespalten und es entstehen sulfoärmere, bisweilen neue Säuren.

Endlich ist neuerdings, vorläufig ohne wesentlichen technischen Erfolg, versucht worden, α-Chlornaphtalinsulfosäuren durch Erhitzen mit Ammoniak in Naphtylaminsulfosäuren überzuführen. Die gleiche Reaction, auf α-Naphtolsulfosäuren angewandt, die für die Gewinnung

von β-Naphtylaminsulfosäuren aus β-Naphtolsulfosäuren in erster Linie von Wichtigkeit ist, giebt dagegen ein technisch ganz ungenügendes Resultat und kommt hier gar nicht in Betracht.

Hinsichtlich der Sulfogruppen verhalten sich die α-Naphtylaminsulfosäuren im Wesentlichen wie die Naphtalinsulfosäuren. α-Sulfogruppen werden verhältnissmässig leicht, stets leichter als β-Sulfogruppen, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit Mineralsäuren abgespalten, beim Schmelzen mit Aetzalkalien durch Hydroxyl ersetzt. Letzteres gilt namentlich für die in der Stellung 5 und 8 zur Amidogruppe (1) befindlichen, wogegen die Sulfogruppe 4 gegen Aetznatron auffallend resistent ist.

Für die Amidogruppe ist, ausser den für sie allgemein gültigen Reactionen, Diazotirbarkeit etc., namentlich das Verhalten gegen Wasser und verdünnten Alkalien bei höherer Temperatur von technischem Interesse. α-Naphtylaminsulfosäuren gehen hierbei in die entsprechenden α-Naphtolsulfosäuren über, besonders leicht und glatt anscheinend diejenigen, welche eine Sulfogruppe in 4 (5) oder 8 enthalten (vergl. D. R.-P. Nr. 71494 bis 71495, S. 289).

Für die meisten Reactionen ist die relative Stellung der Sulfo- zur Amidogruppe nicht von wesentlichem Einfluss und kommt technisch fast nur in den etwas abweichenden Eigenschaften der von ihnen abgeleiteten Azofarbstoffe zum Ausdruck. Als abweichend von dem Verhalten der isomeren sei hier nur auf zwei isolirt stehende Reactionen der 1-3- und der 1-8-Derivate hingewiesen. In ersteren, z. B. bei der α-Naphtylamin-3-mono- oder -3-8-disulfosäure, lässt sich Sulfogruppe 3 durch Erhitzen mit Ammoniak oder substituirtem Ammoniak (Anilin etc.) durch NH_2, $NH.C_6H_5$ etc. ersetzen. Dies merkwürdige Verhalten, das die Darstellung von 1-3-Naphtylendiaminen oder substituirten Naphtylendiaminen gestattet, scheint ausschliesslich den Metanaphtylaminsulfosäuren zuzukommen (vergl. D. R.-P. Nr. 75296, 76414, S. 355; Nr. 78854, S. 385).

Die 1-8-(Peri)-Sulfonaphtylaminderivate sind im Stande, unter Wasseraustritt in innere Anhydride — Naphtsultame — von sehr fester Bindung überzugehen, deren einfachster Repräsentant $C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{1\text{-}SO_2}{8\text{-}NH}\!\!>$ allerdings vorläufig noch nicht dargestellt worden ist (vergl. D. R.-P. Nr. 79566, S. 399; Nr. 84139, 84140, S. 452). Die Bildung dieser Verbindungen, die sich dem analogen inneren Anhydrid der 1-8-Naphtolsulfosäuren, den Naphtosultonen $C_{10}H_6\genfrac{}{}{0pt}{}{1\text{-}SO_2}{8\text{-}O}\!\!>$ an die Seite stellen, ist zweifellos durch die Peristellung der beiden substituirenden Gruppen bedingt.

Zur allgemeinen Charakteristik der α-Naphtylaminsulfosäuren seien folgende Bemerkungen vorangeschickt:

Die basischen Eigenschaften des Naphtylamins lassen sich in den

Verbindungen nicht mehr erkennen. Sie sind starke Säuren (die 1-2-Derivate anscheinend die stärksten), die gut charakterisirte beständige Salze bilden. Die der Di- und Trisulfosäuren werden meist sogar durch Mineralsäuren nur unvollständig zersetzt resp. in saure Salze übergeführt.

Von den freien Säuren sind die Monosulfosäuren durchgängig in Wasser sehr schwer löslich (in 250 bis 4500 Thln.), in Alkohol und Aether unlöslich. Die Di- und Trisulfosäuren sind sämmtlich in Wasser mehr oder weniger leicht löslich. Die Alkalisalze sämmtlicher Säuren werden von Wasser leicht aufgenommen; eine Ausnahme machen nur die Natriumsalze der 1-2- und 1-8-Naphtylaminmonosulfosäure. Die Lösungen der Salze zeigen häufig eine charakteristische Fluorescenz.

Beim Erhitzen mit Anilin (Toluidin) und salzsaurem Anilin (Toluidin) auf höhere Temperatur werden die Säuren fast durchgängig glatt in die entsprechenden Phenyl(Tolyl)naphtylaminsulfosäuren übergeführt. (D. R.-P. Nr. 71159, 71168, S. 283.)

Sulfurirung von α-Naphtylamin.

Die hierbei stattfindenden Verhältnisse werden wesentlich dadurch complicirt, dass nicht nur Temperatur und Concentration der Schwefelsäure, sondern auch die Dauer der Sulfurirung auf die Mengenverhältnisse der entstehenden isomeren Säuren von wesentlichem Einfluss ist, indem nämlich in der Sulfurirungsmasse häufig anfangs wesentlich andere auftreten als im Verlauf der Reaction. Diese scheinbar directe Umlagerung einer Säure in eine isomere ist nach H. Erdmann (Ann. **274**, 184) in der gleichen Weise zu erklären, wie die gleiche Erscheinung beim Sulfuriren von Naphtalin (vergl. S. 490), d. h. durch eine verschieden leichte Hydrolysirbarkeit der einzelnen Säuren, welche das Resultat hat, dass die schwerer zersetzlichen β-Sulfoderivate in der Reactionsmasse allmählich überwiegen. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint beim Sulfuriren von α-Naphtylamin die Sulfogruppe zu NH_2 zunächst in die Stellung 4 zu treten, dann in 5, schliesslich in 6 und 7. (Umgekehrt wird aus α-Naphtylaminsulfosäuren beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zuerst die Sulfogruppe 4 abgespalten.) Die Stellung 2 nimmt sie nur ein, wenn 4 oder 6 (7) bereits besetzt sind (α-Naphtylamin-2-4-7-trisulfosäure aus α-Naphtylamin-4-7-disulfosäure), dagegen entstehen 3- und 8-Sulfoderivate bei directem Sulfuriren niemals und für die Gewinnung dieser wichtigen Isomeren ist man daher auf die zweite Methode, der

Reduction von Nitronaphtalinsulfosäuren,

angewiesen. Das technische Verfahren ist überaus einfach und fast durchgängig das gleiche: die betreffende Nitrosäure wird mit Eisen-

spänen unter Zusatz einer zum Lösen des Eisens meist ungenügenden Menge Säure (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure) heiss reducirt, durch Lösen in Alkali vom Eisen getrennt und durch Ansäuern der Lösung als freie Amidosäure oder als saures Natronsalz event. durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden.

Die so erhaltenen Naphtylaminsulfosäuren lassen sich durch Behandeln mit Schwefelsäure weiter sulfuriren, wobei für die Stellung der neu eintretenden Sulfogruppe zur Amidogruppe das oben Gesagte, für die Stellung derselben zu vorhandenen Sulfogruppen die bei Naphtalinsulfosäuren gegebene Regel (vergl. S. 490) gilt.

Von den nachstehend ausführlich beschriebenen einzelnen Säuren darf der grössere Theil nur ein untergeordnetes technisches Interesse beanspruchen, hauptsächlich weil die grossentheils umständlichen und kostspieligen Darstellungsmethoden kein Aequivalent in entsprechend grösserer Verwerthbarkeit finden. Die technisch wichtigsten, in den Tabellen auf Seite 526 und 527 fett gedruckt, sind von Monosulfosäuren Naphthionsäure (1-4), Naphtalidinsulfosäure (1-5), 1-2-, 1-6- und 1-7-Naphtylaminsulfosäure, 1-4-7-, 1-4-8- und 1-3-8-Naphtylamindisulfosäure, 1-2-4-8- und 1-3-6-8-Naphtylamintrisulfosäure. Die vier letztgenannten kommen in der Farbenindustrie nicht als solche zur Verwendung, sondern dienen als Ausgangsproducte zur Darstellung von (Naphtol-), Amidonaphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Etwas abweichend verhalten sich bisweilen Acetnaphtalidsulfosäuren beim Sulfuriren. Man erhält sie durch Erhitzen der Säuren mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, bisweilen auch schon mit Eisessig (bei 1-6- und 1-7-Naphtylaminsulfosäuren).

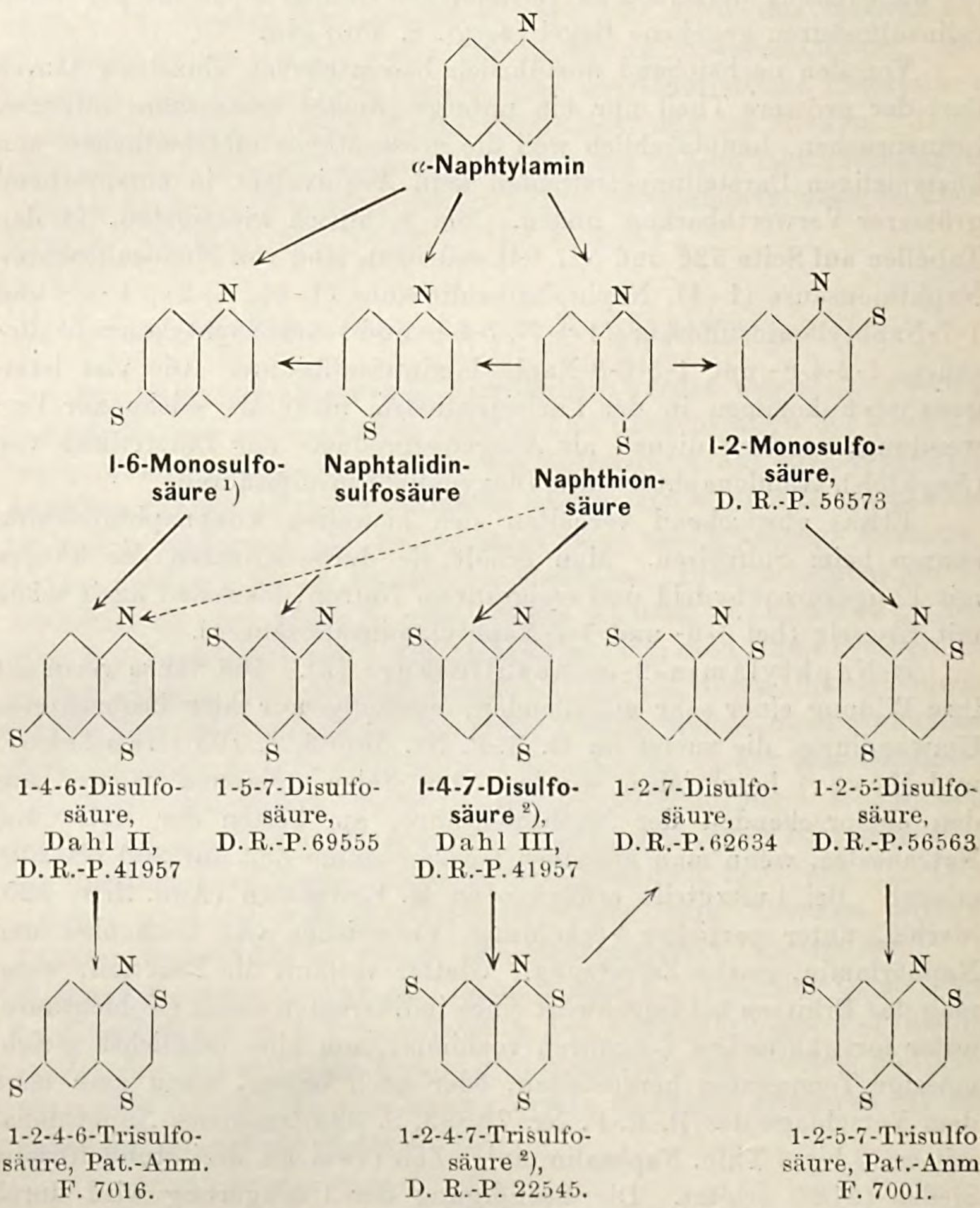
α-Naphtylamin-2-monosulfosäure (λ). Die Säure verdankt ihre Bildung einer sehr auffallenden, vorläufig nur hier beobachteten Umwandlung, die zuerst im D. R.-P. Nr. 56563, S. 193 (Landshoff und Meyer) beschrieben wurde. Ihre Salze entstehen nämlich aus den entsprechenden der Naphthionsäure, am besten der Kali- und Natronsalze, wenn man dieselben trocken einige Zeit auf 200 bis 250° erhitzt. Bei Luftzutritt erfolgt nach H. Erdmann (Ann. 275, 225) hierbei, unter partieller Verkohlung, Entweichen von Ammoniak und Naphtylamin, starke Zersetzung. Glatter verläuft die Reaction, wenn man das Erhitzen bei Gegenwart eines indifferenten Gases (Kohlensäure) unter fortwährendem Umrühren vornimmt, um eine möglichst gleichmässige Temperatur herzustellen, oder noch besser, wenn man nach dem Vorschlage des D. R.-P. Nr. 72833, S. 296 trockenes Naphthionat mit ca. 2 bis 3 Thln. Naphtalin einige Zeit (zwei bis drei Stunden) zum Sieden (218°) erhitzt. Die Beendigung der Umlagerung wird durch das nahezu völlige Verschwinden der intensiv violettblauen Fluorescenz einer Probe in wässeriger Lösung erkannt.

Dieselbe Säure bildet sich merkwürdiger Weise auch (wenn auch nicht in sehr guter Ausbeute) beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit

aromatischen Amidosulfosäuren, wie Sulfanilsäure oder Naphthionsäure (vergl. D. R.-P. Nr. 75319, S. 344; Nr. 77118, S. 358), wobei eine Wanderung der Sulfogruppe von einem Molecül in das andere angenommen werden muss.

Endlich lässt sie sich auch nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 79132, S. 395 durch Erhitzen von α-naphtylsulfaminsauren Salzen gewinnen.

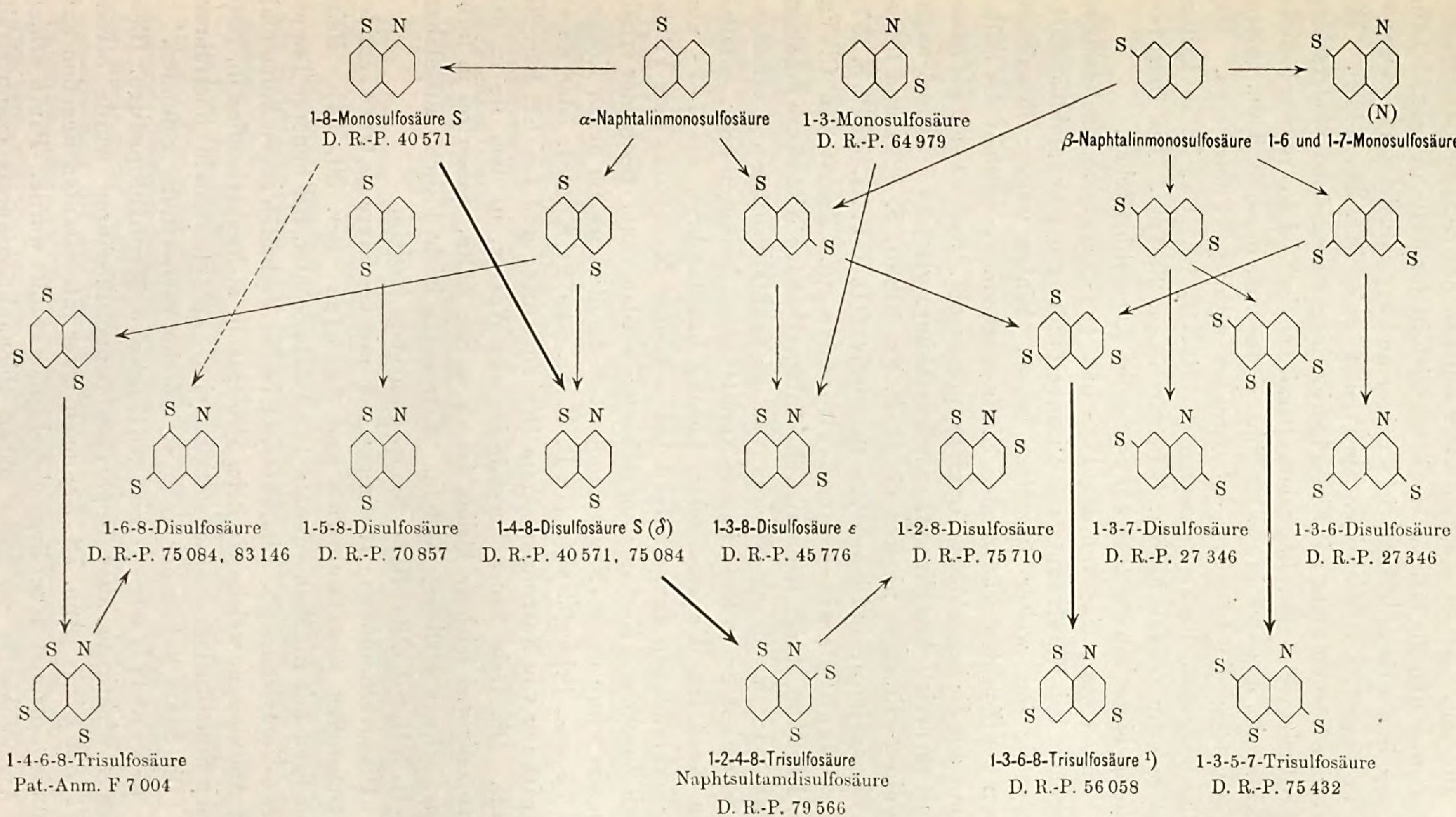
α-Naphtylaminsulfosäuren aus α-Naphtylamin.



[1]) Wird technisch aus α-Nitronaphtalin-β-monosulfosäure dargestellt.

[2]) Kann auch durch Sulfuriren von 1-7-Naphtylaminmonosulfosäure gewonnen werden.

Naphtylaminsulfosäuren aus Nitronaphtalinsulfosäuren.



[1]) Dieselbe Säure entsteht nach D. R.-P. 76 438 auch bei der Reduction von 1-Nitronaphtalin-3-8-disulfosäure mit Sulfiten.

Die Säure ist die stärkste unter sämmtlichen α-Naphtylaminmonosulfosäuren und die löslichste. Sie löst sich in der Kälte in ca. 225 Thln. Wasser, in der Hitze in sehr viel weniger und krystallisirt daraus wasserfrei in langen, durchsichtigen Spiessen (Cleve, Ber. **24**, 3472). Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen moosgrünen Niederschlag und reducirt Goldsalze. Besonders charakteristisch ist das schwer lösliche Natriumsalz, das sich in ca. 10 Thln. siedendem, in ca. 60 Thln. kaltem Wasser löst; die Lösung zeigt schwach röthliche Fluorescenz. Das Kalksalz (grosse flache Prismen), $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, bei 100° in ca. 20 Thln. Die Diazoverbindung bildet schwer lösliche, grüngelbe Krystallblättchen.

Zum Unterschied von den 1-3- und 1-4-Naphtylaminsulfosäuren entstehen bei Einwirkung von Diazoverbindungen Paraamidoazofarbstoffe, die sich weiter diazotiren lassen. Einige weitere Reactionen lassen deutlich den schützenden Einfluss erkennen, welchen die Sulfogruppe auf die benachbarte Amidogruppe ausübt. So lässt sich die Säure (ohne vorherige Acetylirung) in Schwefelsäure glatt zu 5-Nitro-1-naphtylamin-2-sulfosäure nitriren (D. R.-P. Nr. 70890, S. 282) und liefert mit Formaldehyd ein Dinaphtylmethanderivat (D. R.-P. Nr. 84379, S. 457).

α-Naphtylamin-3-monosulfosäure (γ). Zuerst von Cleve, Ber. **19**, 2189, durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure erhalten. Führt man das durch Nitriren von β-Naphtalinsulfosäure erhaltene Säuregemisch durch Reduciren in Naphtylaminsulfosäuren über, so fallen beim Ansäuern der alkalischen Lösung hauptsächlich die 1-7- und 1-6-Verbindungen aus, während 1-3 in kleiner Menge aus dem Filtrat durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden werden kann. Bequemer erhält man die Säure aus α-Naphtylamin-3-8-disulfosäure (ε) durch Kochen mit 75proc. Schwefelsäure (D. R.-P. Nr. 64979, S. 228), oder durch Einwirkung von Natriumamalgam (Friedländer und Lucht, Ber. **26**, 3032). Die freie Säure krystallisirt aus Wasser, in dem sie in der Hitze sehr viel leichter löslich ist als in der Kälte, wasserfrei in farblosen, schwer löslichen Nadeln. Natronsalz leicht löslich, aussalzbar, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba\ H_2O$, flache. glänzende Nadeln.

Diazoverbindungen vereinigen sich mit der Säure zu Orthoamidoazofarbstoffen (Gattermann und Schulze, Ber. **30**, 54). Beim Schmelzen mit Alkalien entsteht 1-3-Amidonaphtol, bei höherer Temperatur o-Toluylsäure (?). Charakterisch ist das Verhalten gegen Ammoniak und Aminbasen, welche sie beim Erhitzen in m-Naphtylendiamin, resp. dessen Substitutionsproducte (Diphenyl-m-naphtylendiamin) überführen.

Die Säure hat bisher keine technische Verwerthung gefunden.

α-Naphtylamin-4-monosulfosäure, **Naphthionsäure.** Diese weitaus wichtigste aller Naphtylaminmonosulfosäuren wurde bereits 1851 von Piria (Ann. **78**, 31) nach einer interessanten Reaction aufgefunden, die erst neuerdings eingehender studirt wurde. Piria erhielt das Ammoniaksalz der Säure neben thionaphtamsaurem (naphtylsulf-

aminsaurem) Ammoniak durch achtstündiges Kochen von Nitronaphtalin mit 5 Thln. einer concentrirten Ammoniumsulfitlösung (spec. Gew. 1,24) und 5 Thln. Alkohol unter zeitweiligem Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, um saure Reaction zu verhindern. Bei Einwirkung von Natriumbisulfit verläuft die Reaction etwas anders, vergl. D. R.-P. Nr. 79123.

Die technische Darstellung der Säure erfolgt bequemer durch Sulfuriren von α-Naphtylamin, wobei namentlich zwei Verfahren zur Anwendung kommen: Entweder man erhitzt saures Naphtylaminsulfat (d. h. eine innige Mischung von gleichen Molecülen Naphtylamin und concentrirter Schwefelsäure) trocken auf Blechen in nicht zu dicker Schicht im Backofen allmählich auf 200 bis 220° bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit, wobei fast ausschliesslich und ziemlich glatt Naphthionsäure entsteht (beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Kaliumbisulfat auf 230 bis 250° ist die Ausbeute an unreiner Säure eine geringe, ca. 10 bis 20 Proc., Bischoff, Ber. **23**, 1913) — oder α-Naphtylamin wird mit 4 bis 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure 66° B. bei 110 bis 120° sulfurirt, wobei allerdings je nach der Dauer des Erhitzens auch andere Säuren in mehr oder weniger grossen Quantitäten auftreten. Die hierbei stattfindenden Vorgänge wurden von H. Erdmann (Ann. **275**, 192) eingehender untersucht. Zunächst entsteht bei Sulfuriren von Naphtylamin mit 5 Thln. Schwefelsäure vorzugsweise Naphthionsäure, und zwar wird bei etwas unangegriffenem Naphtylamin bei 125 bis 130° schon nach ca. 20 Minuten eine erste Phase der Sulfurirung erreicht. Erhitzt man längere Zeit auf die angegebene Temperatur, so tritt Disulfurirung ein, die hierdurch verdünntere Schwefelsäure hydrolysirt noch vorhandene Naphthionsäure, deren Menge in der Reactionsmasse abnimmt, während die des α-Naphtylamins grösser ist als anfänglich. Gleichzeitig entsteht 1-5-Naphtylaminsulfosäure. Erhitzt man noch länger, so tritt wieder ein Gleichgewichtszustand ein (nach ca. 22 Stunden), die Naphthionsäure verschwindet fast vollständig und die resultirenden Säuren bestehen aus 1-5- und 1-6-Naphtylaminmonosulfosäure (letztere wohl durch Hydrolyse aus intermediär gebildeter 1-4-6-Disulfosäure entstanden) und aus 1-4-7-Naphtylamindisulfosäure.

Hieraus ergeben sich ohne weiteres die Sulfurirungsbedingungen für Naphthionsäure, bei deren Darstellung zu langes Erhitzen zu vermeiden ist.

Bei der Reindarstellung derselben handelt es sich hauptsächlich um die Trennung von 1-5-Naphtylaminsulfosäure, welche in erheblicheren Mengen namentlich beim Sulfuriren mit etwas stärkerer Säure bei niedrigerer Temperatur auftritt. Man kann hierfür im Laboratorium zweckmässig die leichte Löslichkeit des 1-5-naphtylaminsulfosauren Calciums oder Natriums in heissem absolutem Alkohol benutzen, von dem die entsprechenden Naphthionate kaum aufgenommen werden.

Einfacher bedient man sich der Schwerlöslichkeit des naphthionsauren Natrons in gesättigten Kochsalzlösungen zur Isolirung. Die Sulfurirungsmasse wird in Wasser gegossen, die ausfallenden Säuren durch Waschen mit etwas Wasser von Schwefelsäure befreit, in der ausreichenden Menge Soda gelöst und das Naphthionat durch Zusatz von Kochsalz ausgesalzen. Vermöge seiner grossen Krystallisation lässt sich dasselbe dann durch Umkrystallisiren aus Wasser (besser aus verdünntem Alkohol zur Entfernung von etwas α-Naphtylamin) leicht völlig rein erhalten.

Naphthionsäure entsteht nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 72336, S. 232, auch beim Erhitzen von 1-4-chlornaphtalinsulfosaurem Natron mit der dreifachen Menge 25 proc. Ammoniaks auf 200 bis 210°; doch scheint dies Verfahren keine technische Anwendung zu finden.

Die freie Säure ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslich (1 : 4000 bis 4500), aus heissem Wasser, in dem sie ebenfalls sehr schwer löslich ist, scheidet sie sich wasserfrei in kleinen glänzenden Nädelchen ab. Von den Salzen sind die in Wasser leicht löslichen Calcium- und Natriumsalze durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet:

$$(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 8H_2O \text{ resp. } C_{10}H_6NH_2SO_3Na + 4H_2O.$$

Letzteres bildet compacte monokline Tafeln und wird aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Natronlauge oder gesättigte Kochsalzlösung fast völlig abgeschieden. In starkem Alkohol sind beide fast unlöslich. Die wässerigen Lösungen zeigen eine intensive rothviolette Fluorescenz; auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht eine lehmfarbene Fällung, die beim Kochen dunkler wird. Beim Erhitzen auf ca. 200° wandelt sich das trockene Natronsalz in 1-2-naphtylaminsulfosaures Natron um (D. R.-P. Nr. 56563, S. 193).

Von technischem Interesse ist das Verhalten gegen wässerige Alkalien bei 200 bis 250° unter Druck, wobei ein ziemlich glatter Austausch der Amidogruppe durch Hydroxyl unter Bildung von 1-4-Naphtolsulfosäure stattfindet (D. R.-P. Nr. 46307, S. 163).

Beim Behandeln von rauchender Schwefelsäure entsteht zunächst ein Gemenge von α-Naphtylamin-4-6- und 4-7-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 41957, S. 142), bei weiterem Sulfuriren tritt eine dritte Sulfogruppe in die Stellung 2 (D. R.-P. Nr. 22545, S. 45). Verdünnte Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4 + 1 Thl. H_2O) wirkt bei 180 bis 185° glatt hydrolysirend und spaltet in α-Naphtylamin und Schwefelsäure, etwas concentrirtere führt bei längerem Erhitzen in 1-5-, 1-6-Naphtylaminmono- und 1-4-7-disulfosäure über (Erdmann, l. c.). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumnaphthionat bildet sich eine leicht lösliche, leicht verseifbare Acetamidonaphtalinsulfosäure, die beim Nitriren 1-Nitro-5-naphtylamin-8-sulfosäure liefert. (R. Nietzki und Zübelen, Ber. 22, 451.)

Beim Schütteln einer Lösung von Natriumnaphthionat mit Benzaldehyd bilden sich goldgelbe Blätter der durch Säuren und Wasser spaltbaren Benzylidenverbindung, $C_{10}H_6SO_3NaN = CH.C_6H_5$ (Erdmann, Ann. **247**, 325).

Die Hauptverwendung der Naphthionsäure für die Farbenfabrikation besteht in ihrer Verwerthbarkeit zur Darstellung von Azofarbstoffen, sowohl als diazotirbare wie als mit Diazoverbindungen combinirbare Componente. Im letzteren Falle entstehen o-Amidoazoverbindungen, die bei der Reduction 1-2-Naphtylendiamin-4-sulfosäure liefern.

α-Naphtylamin-5-monosulfosäure (Naphtalidinsulfosäure). Diese älteste der bekannten α-Naphtylaminsulfosäuren wurde zuerst (1849) von Laurent (Compt. rend. **31**, 538) durch Reduction von 1-5-Nitronaphtalinsulfosäure (S. 518) erhalten, welcher Weg sich auch gegenwärtig noch für die technische Gewinnung der Säure in reiner Form am meisten empfiehlt. Dieselbe Säure entsteht jedoch neben etwas Naphthionsäure auch beim Sulfuriren von α-Naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin (Eintragen des salzsauren Naphtylamins in rauchende Schwefelsäure) bei mässiger Temperatur, besser unter Kühlung bei 0°. So erhielt sie Witt (Ber. **19**, 578) bei allmählichem Zugeben von scharf getrocknetem salzsauren Naphtylamin zu gekühltem 20- bis 25 proc. Anhydrid, wobei man zweckmässig die Operation unterbricht, noch ehe sämmtliches Anhydrid verbraucht ist. Beim Eingiessen auf Eis scheidet sich die Säure als schleimiges Gerinnsel ab und wird durch Ueberführen in das Calcium- und Natriumsalz weiter gereinigt. (Mauzelius, Ber. **20**, 3401.)

Sie entsteht ferner neben Naphthionsäure (Schultz, Ber. **20**, 3161) beim Sulfuriren von α-Acetnaphtalid mit 20 proc. Anhydrid in der Kälte nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 42874, S. 150. (Lange, Ber. **20**, 2940.) Endlich lässt sie sich durch Erhitzen von 1-5-Chlornaphtalinsulfosäure mit Ammoniak auf 200 bis 210° gewinnen (D. R.-P. Nr. 72336, S. 292).

Die freie Säure scheidet sich aus heissem Wasser mit 1 Mol. H_2O in kleinen rechteckigen, glänzenden Täfelchen aus, die sich in ca. 1000 Thln. bei gewöhnlicher Temperatur lösen. Die Salze der Säure, welche in wässeriger Lösung, wie auch die freie Säure, eine grüne Fluorescenz zeigen, lösen sich in Wasser wie in Alkohol durchgängig leichter als die entsprechenden Naphthionate. Krystallisationsfähigkeit wie Aussehen und Krystallwassergehalt werden hier durch Anwesenheit schon geringer Verunreinigungen oder isomerer Säuren wesentlich verändert, so dass ältere Angaben (Lange, Witt, l. c.) hierin nicht ganz zutreffend sind. Kaliumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3K + H_2O$, sehr leicht lösliche kleine Prismen. Natriumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Na + H_2O$, flache, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 9H_2O$, grosse, kalkspathähnliche, in Wasser leicht lösliche Tafeln. Die Lösung

liefert beim Schütteln mit Benzaldehyd lange, weisse, schwer lösliche Nadeln der Benzylidenverbindung, die durch Säuren in die Componenten gespalten wird. (Erdmann, Ann. 275, 203.) Charakteristisch ist das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Zinksalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)Zn + 9H_2O$, plattgedrückte Nadeln. (Mauzelius, Ber. 20, 3403.) Das Baryumsalz bildet kleine, sehr leicht lösliche Blättchen von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + 6H_2O$.

Mit Aetznatron geschmolzen liefert die Säure 1-5-Amidonaphtol (D. R.-P. Nr. 49448, S. 165), bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure 66^0 B. auf 130^0 entsteht zum Theil 1-6-Naphtylaminsulfosäure, bei weiterem Sulfuriren der Acetverbindung mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte bildet sich 1-5-7-Disulfosäure (D. R.-P. Nr. 69554, S. 259). Verdünnte Schwefelsäure wirkt bei 180 bis 195^0 wesentlich langsamer hydrolysirend als auf Naphthionsäure. (Erdmann, Ann. 275, 198.) Die Säure lässt sich nicht weiter sulfuriren, wohl aber ihre Acetverbindung, die durch Kochen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron entsteht, D. R.-P. Nr. 59555, S. 259.

Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die Säure zu Orthoamidoazofarbstoffen. (Gattermann und Schulze, Ber. 30, 50.)

α-Naphtylamin-6-monosulfosäure (β oder μ) wurde zuerst von Cleve (Bull. 1876, S. 444) durch Reduction der beim Nitriren von β-Naphtalinsulfosäure auftretenden Nitrosäure dargestellt und wird auch gegenwärtig technisch auf diesem Wege gewonnen. Sie bildet sich ferner bei längerem Erwärmen von α-Naphtylamin resp. Naphthionsäure mit 4 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 130^0. Die Angaben, welche über Isolirung und Eigenschaften der auf diesem Wege erhaltenen Säure von R. Hirsch (Ber. 21, 2371; Patentanmeldung St 7291 vom 19. August 1887, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation II, S. 268) gemacht wurden, sind nicht correct und wurden von Erdmann (Ann. 275, 193) richtiggestellt. Danach werden die Sulfurirungsproducte zweckmässig zunächst in Kalksalze übergeführt und aus diesen nach dem Trocknen durch heissen Alkohol die 1-5-Verbindung, durch kalten Methylalkohol das Kalksalz einer Disulfosäure extrahirt.

Die freie Säure wie auch ihre Salze zeigen, je nach den Krystallisationsbedingungen, sehr verschiedenes Aussehen und verschiedenen Krystallwassergehalt. Wasserfrei bildet sie kochsalzähnliche kleine Würfel oder dünne rhombische Blättchen, wasserhaltig mit 2 Mol. H_2O, bei langsamer Ausscheidung dicke Tafeln, die an der Luft verwittern. Sie löst sich in ca. 1000 Thln. Wasser in der Kälte, in ca. 100 bis 200 Thln. bei 100^0. Die Lösungen werden durch wenig Eisenchlorid intensiv kornblumenblau, durch Goldchlorid rothviolett.

Die Salze sind fast durchgängig leicht löslich. Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Na + 4^1/_2 H_2O$, bildet gut ausgebildete, rhombenförmige Tafeln und lässt sich aus concentrirter Lösung durch Kochsalz abscheiden.

(Erdmann, Ann. 275, 269.) Kaliumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3K + H_2O$, leicht lösliche Blättchen. Das Kalksalz krystallisirt mit 2 und 7 Mol. H_2O in leicht löslichen Nadeln resp. Tafeln, die in Methylalkohol sehr schwer löslich sind. Das Zinksalz, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Zn + 12H_2O$, bildet leicht lösliche Tafeln, das Baryumsalz ziemlich schwer lösliche platte Nadeln, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ba + H_2O$.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf 200° wird die Säure nicht gespalten. Rauchende Schwefelsäure führt sie zunächst in α-Naphtylamin-4-6-disulfosäure, dann in α-Naphtylamin-2-4-6-disulfosäure über.

Technisch dient die Säure in Mischung mit der folgenden 1-7-Verbindung, wie sie durch Reduction der nitrirten β-Naphtalinsulfosäure zu etwa gleichen Theilen erhalten wird, in Combination mit Diazoverbindungen zur Darstellung von Paraamidoazofarbstoffen, deren Amidogruppe sich glatt diazotiren lässt (z. B. Diazurin).

Die Diazoverbindung der Säure ist in Wasser schwer löslich.

α-Naphtylamin-7-monosulfosäure (ϑ). Die freie Säure wird bei der Reduction der entsprechenden Nitrosäure erhalten (Cleve, Ber. **19**, 2179; **21**, 3264; Erdmann, Ann. **275**, 272), die jedoch technisch schwer frei von 1-6-Nitrosäure gewonnen werden kann. Nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 62634 bildet sie sich auch durch Erhitzen von α-Naphtylamin-2-7-disulfosäure mit Wasser auf 230°. Sie löst sich in ca. 100 Thln. kochendem und 210 Thln. kaltem Wasser und krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in flachen, dünnen Nädelchen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blau, auf Zusatz von Essigsäure roth.

Von ihren Salzen, die sich an der Luft leicht violett färben, ist das Zinksalz besonders charakteristisch, gelbe, glänzende, ziemlich schwer lösliche Nadeln, $(C_{10}H_6NH_2SO_3)Zn + 4H_2O$.

Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht 1-7-Amidonaphtol (D. R.-P. Nr. 69458, S. 257), beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure zunächst α-Naphtylamin-4-7-di-, dann -2-4-7-trisulfosäure.

Die technische Verwendung der Säure ist die gleiche wie die der 1-6-Verbindung, von der sie nur schwierig getrennt werden kann.

α-Naphtylamin-8-monosulfosäure (S). Die einzige Darstellungsmethode dieser Säure besteht in der Reduction der durch Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure darstellbaren 1-8-Nitronaphtalinsulfosäure (D. R.-P. Nr. 40571, S. 47), von den gleichzeitig gebildeten 1-6- und 1-7-Säuren lässt sie sich leicht in Folge der Schwerlöslichkeit ihres Natronsalzes trennen.

Die freie Säure (Erdmann, Ann. **247**, 320) bildet weisse Nadeln, die sich bei 100° in 240, bei 21° in 4800 Thln. Wasser lösen; die Lösung wird durch wenig Eisenchlorid schön violett, durch mehr missfarbig. Benzaldehyd vereinigt sich nicht mit der Säure.

Das Natriumsalz krystallisirt wasserfrei in compacten Tafeln oder

Blättern, im Liter Wasser lösen sich bei 100° 26,7 g, bei 24° 11,3 g, von dem leichter löslichen Kaliumsalz werden 149 resp. 35,6 g aufgenommen. Die Salze haben die Eigenthümlichkeit, Eisen und Thonerde hartnäckig festzuhalten.

Die Säure unterscheidet sich von allen anderen α-Naphtylaminmonosulfosäuren durch das Verhalten ihrer Diazoverbindung (grünlichgelbe, schwerlösliche Prismen) bei höherer Temperatur, das zugleich eine bequeme quantitative Bestimmung gestattet. Es entsteht hierbei das in Wasser sehr schwer lösliche neutrale Naphtosulton

$$C_{10}H_6{\overset{O}{\underset{SO_2}{}}}\!\!>.$$

α-Naphtylamindisulfosäuren.

α-Naphtylamin-2-5-disulfosäure. Bildung und Eigenschaften der Säure sind im D. R.-P. Nr. 56563, S. 196, ausführlich beschrieben. Ihr Natronsalz wird aus concentrirter Lösung durch Kochsalz gefällt, das Baryumsalz krystallisirt in kleinen, in kaltem Wasser leicht löslichen Nädelchen. Das Kalksalz verändert sich beim Erhitzen mit Wasser auf 230° nicht. Die beiden Sulfogruppen zeigen verschiedenen Reagentien gegenüber eine sehr verschiedene Beständigkeit. Beim Kochen mit 60- bis 70 proc. Schwefelsäure wird die Sulfogruppe 2 eliminirt unter Bildung von 1-5-Naphtylaminsulfosäure (Patentanmeldung C. 3311 vom 27. Mai 1890. Chemische Fabrik Grünau — zurückgezogen) — beim Erhitzen mit 50 proc. Natronlauge auf 250° dagegen die Sulfogruppe 5 unter Bildung von 1-5-Amidonaphtol-2-monosulfosäure (Patentanmeldung C. 4479 vom 27. Februar 1892 — versagt).

Beim Sulfuriren entsteht 1-2-5-7-Trisulfosäure (siehe darunter).

α-Naphtylamin-2-7-disulfosäure. Aus α-Naphtylamin-2-4-7-trisulfosäure durch Hydrolyse, vergl. D. R.-P. Nr. 62634, S. 221.

α-Naphtylamin-2-8-disulfosäure. Aus α-Naphtylamin-2-4-8-trisulfosäure durch Hydrolyse, vergl. D. R.-P. Nr. 75710, S. 349.

α-Naphtylamin-3-6-disulfosäure. Bildet sich durch Reduction der entsprechenden, aus Naphtalin-3-6-disulfosäure darstellbaren Nitrodisulfosäure. Freund (D. R.-P. Nr. 27346, S. 106), der die Säure zuerst, wenn auch in Mischung mit isomeren, darstellte, betrachtete sie als β-Naphtylamindisulfosäure, doch lassen die ausführlicheren Untersuchungen von Alén (Ber. **17**, R. 486; Beilsteins Handbuch, 3. Aufl., II, S. 630) kaum eine andere Constitutionsformel zu als die angegebene (vergl. auch Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1895, p. 82). Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol unlöslich und krystallisirt schlecht. Das Kalksalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3)_2Ca + 5H_2O$, löst sich sehr leicht in Wasser, desgleichen die Natrium-, Baryum- und Bleisalze. Das saure Kaliumsalz, $C_{10}H_5NH_2SO_3HSO_3K + 3H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Durch Erhitzen mit Wasser auf 180° wird die Säure in α-Naphtol-3-6-disulfosäure übergeführt, welche mit der durch Schmelzen von 1-3-6-Naphtalintrisulfosäure darstellbaren identisch ist. Beim Schmelzen mit Aetznatron entstehen zwei isomere (1-6- und 1-3-) Amidonaphtolmonosulfosäuren (D. R.-P. Nr. 82676, S. 444). Als m-Sulfonaphtylaminderivat liefert die Säure beim Erhitzen mit Ammoniak m-Naphtylendiamin-6-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 89061, S. 481), mit Anilin und salzsaurem Anilin etc. Diphenyl-m-naphtylendiaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 76414, S. 355).

α-Naphtylamin-3-7-disulfosäure. Wird in derselben Weise aus 2-6-Naphtalindisulfosäure gewonnen, wie die vorstehende Säure aus 3-6-Naphtalindisulfosäure, vergl. D. R.-P. 27346 und Alén, l. c. Die freie Säure krystallisirt in kleinen Nadeln, die sich leicht mit blauer Fluorescenz in Wasser, schwer in Alkohol lösen. Ihre (von Alén untersuchten) Salze lösen sich schwerer als die der 1-3-6-Verbindung, das Kalksalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3)_2Ca$, ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in heissem.

Gegen Wasser bei höherer Temperatur, Ammoniak (D. R.-P. Nr. 89061, S. 481), Anilin (D. R.-P. Nr. 76414, S. 355) und in der Natronschmelze (D. R.-P. Nr. 57007; Nr. 58352) verhält sich die Säure analog der vorstehenden und liefert die entsprechenden Derivate.

α-Naphtylamin-3-8-disulfosäure ε. Die Säure wird ausschliesslich durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure (vergl. S. 518) dargestellt, die jedoch fast nie isolirt, sondern, wenn auch vorherrschend, in Mischung mit anderen Nitrodisulfosäuren (1-4-8, 2-4-8, 2-4-7) zur Verarbeitung gelangt. Aus dem Gemisch der hierbei entstehenden Amidosäuren lässt sie sich von der hauptsächlich in Frage kommenden 1-4-8-Säure durch die verschiedene Löslichkeit ihres neutralen Natriumsalzes isoliren. Aus der bis zur Krystallisation eingedampften Lösung der Natronsalze scheidet sich beim Erkalten das schwerer lösliche Natriumsalz der α-Naphtylamin-4-8-disulfosäure S aus, während die ε-Säure durch Versetzen der Mutterlauge mit Salzsäure als schwer lösliches, saures Natronsalz ausfällt, das durch Umkrystallisiren aus ca. 5 Thln. heissen Wassers leicht gereinigt werden kann (D. R.-P. Nr. 45776, S. 158). Geht man von durch Kochsalz abgeschiedener Nitrosäure aus, so ist eine weitere Reinigung nicht erforderlich.

Die freie Säure krystallisirt mit $3H_2O$ in fettglänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen Schuppen und giebt mit N_2O_3 eine leicht lösliche Diazosäure. Ihr saures Natriumsalz, $C_{10}H_5NH_2SO_3HSO_3Na + 2H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln oder dünnen Prismen, löst sich in ca. 30 Thln. kalten Wassers und wird aus der Lösung durch Kochsalz ausgesalzen. Das neutrale Natriumsalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3Na)_2 + 6H_2O$, ist sehr leicht in Wasser, weniger in Natronlauge löslich. Baryumsalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3)_2Ba + 3$ resp. $4H_2O$, gelbliche, zu Warzen vereinigte

Nadeln resp. farblose, glänzende Nadeln, leicht löslich. $C_{10}H_5NH_2SO_3H$ $SO_3Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, schwer lösliche, mikroskopische Nädelchen. Das Kupfersalz ist fleischfarben und in Wasser fast unlöslich. Natriumnitrit und Säure führen das Natriumsalz in das in Wasser schwer lösliche Salz der Diazosäure über (Bernthsen, Ber. 22, 3329). Die Lösungen der Salze fluoresciren schwach grün. Die Vereinigung mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen erfolgt (bei Gegenwart von Essigsäure) schwierig (mit Diazobenzol z. B. gar nicht) und wird praktisch nicht ausgeführt. Die technische Wichtigkeit der Säure beruht in ihrer Ueberführbarkeit in α-Naphtoldisulfosäure ε, die sowohl beim Zersetzen ihrer Diazoverbindung mit Wasser, wie durch Erhitzen ihrer sauren Salze mit Wasser auf 180° (D. R.-P. Nr. 71494, S. 289) gewonnen werden kann.

Beim Kochen mit 75 proc. Schwefelsäure entsteht 1-3-Naphtylaminmonosulfosäure, beim Schmelzen mit Alkalien 1-8-Amidonaphtol- resp. 1-8-Dioxynaphtalin-3-sulfosäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak oder Anilin die entsprechenden Derivate des m-Naphtylendiamins (D. R.-P. Nr. 75296).

α-Naphtylamin-4-6-disulfosäure (Dahl'sche Säure Nr. II). Bildet sich zu etwa $\frac{1}{3}$ neben $\frac{2}{3}$ der isomeren 1-4-7-Säure III bei zwei- bis dreitägigem Sulfuriren von Naphthionsäure mit $3\frac{1}{2}$ Thln. 25 proc. Anhydrids unter 30° bis zur Wasserlöslichkeit (D. R.-P. Nr. 41957, S. 143).

Aus dem entstehenden Säuregemisch wird nach Ueberführung derselben in die trockenen Kalksalze die Säure II durch Auskochen mit der zehnfachen Menge 85 proc. Alkohols extrahirt, wobei das Kalksalz der Säure III zurückbleibt. (Constitutionsnachweis Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1890, p. 125.)

Die freie Säure (aus ihrem Baryumsalz durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, Niche, Ueber die α-Naphtylamindisulfosäure II, Inaug.-Dissert., Freiburg 1889) ist in heissem Wasser sehr leicht, ziemlich leicht löslich in kaltem, unlöslich in Alkohol. Ihre wässerige Lösung, wie die ihrer Salze, zeigen eine blaue Fluorescenz. Das neutrale Kalksalz krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln und löst sich in heissem Methylalkohol wie in 85 proc. Sprit, nicht in absolutem Alkohol. In der wässerigen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine weissliche Trübung, Goldchlorid eine schöne Orangefärbung. Das saure Kalksalz (sehr leicht lösliche weisse Nadeln) giebt mit anderen Basen krystallisirende Doppelsalze.

Die Diazoverbindung (Natriumsalz) bildet gelbe, seidenglänzende, ziemlich leicht lösliche Nadeln und giebt mit Naphtolen etc. Azofarbstoffe, die ihrer trüben Nüance wegen keine Verwendung gefunden haben.

Dasselbe gilt von der 1-6-Dioxynaphtalin- resp. 1-6-Amidonaphtol-4-monosulfosäure, welche aus der Säure durch Schmelzen mit Alkalien bei verschiedener Temperatur dargestellt werden können (D. R.-P. Nr. 57114, 68232, S. 249).

α-Naphtylamin-4-7-disulfosäure (Dahl'sche Säure III). Hauptproduct der Sulfurirung von Naphthionsäure mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte. Darstellung und Reinigung siehe oben und D. R.-P. Nr. 41957. Constitution, Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1890, p. 17. Die freie Säure (das saure Kaliumsalz ?) löst sich in 20 Thln. siedenden Wassers, sehr viel weniger in kaltem und ist in 85 proc. Sprit unlöslich. Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen, rosettenförmig gruppirten Nädelchen.

Von den Salzen, die in Lösung blau fluoresciren, ist das neutrale Kaliumsalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3K)_2 + 2^1/_2 H_2O$, durch sein hervorragendes Krystallisationsvermögen, grosse augitähnliche Tafeln, das Calciumsalz durch seine Unlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet. (Erdmann, Ann. 275, 221.) Das saure Natronsalz lässt sich aus wässeriger Lösung leicht aussalzen. Die Diazoverbindung bildet einen gelben kleisterartigen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag. Die Säure bildet sich ferner glatt bei ein- bis zweitägigem Sulfuriren von 1-7-Naphtylaminsulfosäure mit 4 bis 5 Thln. Monohydrat (H_2SO_4) bei Wasserbadtemperatur. Man erkennt das Ende der Reaction daran, dass sich aus einer diazotirten Probe die Diazoverbindung vollständig durch Kochsalz abscheiden lässt. (Patentanmeldung C. 3939 vom 30. November 1891, L. Cassella und Co. — versagt.)

Die Säure findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen. Bei weiterem Sulfuriren entsteht α-Naphtylamin-2-4-7-trisulfosäure.

α-Naphtylamin-4-8-disulfosäure S entsteht sowohl beim Sulfuriren von 1-8-Naphtylaminmonosulfosäure S mit der dreifachen Menge 10 proc. Anhydrids bei Wasserbadtemperatur bis zur Wasserlöslichkeit, D. R.-P. Nr. 40571, S. 48, wie von Acetnaphtalid-8-monosulfosäure mit 5 Thln. 25 proc. Anhydrids bei gewöhnlicher Temperatur, in letzterem Falle neben 1-6-8-Säure, von der sie durch die schwere Löslichkeit des Natronsalzes getrennt wird. Sie wird am zweckmässigsten durch Reduction der entsprechenden, durch Nitriren von 1-5-Naphtalindisulfosäure darstellbaren α-Nitrodisulfosäure (S. 517) gewonnen und kann von der meist gleichzeitig gebildeten ε-Säure in der gleichen Weise getrennt werden, wie von 1-6-8.

Die freie Säure krystallisirt in leicht löslichen langen Rhomben. Ihr neutrales Natronsalz ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt in langen farblosen Nadeln oder ($+ 2 H_2O$) in compacten klaren Krystallen; das saure, lange Prismen, ist schwerer löslich. Die Lösungen fluoresciren grün und werden durch Kochsalz gefällt. Das Baryumsalz bildet silberglänzende, auch in kochendem Wasser schwer lösliche Blättchen. Das Benzidinsalz ist sehr schwer löslich. Die Diazosäure ist leicht löslich und liefert bei vorsichtiger Zersetzung zunächst Naphtosulton-4-sulfosäure. Die Säure findet als solche keine Verwendung für Azofarbstoffe, dagegen folgende aus ihr darstellbare Verbindungen: α-Naphtol-4-8-disulfosäure, 1-8-Dioxynaphtalin- und

1-8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure (vergl. D. R.-P. Nr. 63065, 71836, 75317).

Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht Naphtsultam-2-4-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 79566.

α-Naphtylamin-5-7-disulfosäure. Die bis jetzt vorliegenden Angaben über Bildung und Eigenschaften dieser durch Sulfuriren von Acetnaphtylamin-5-monosulfosäure dargestellten Verbindung beschränken sich auf die des D. R.-P. Nr. 69555, S. 259. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht eine technisch verwendbare Amidonaphtolmonosulfosäure (D. R.-P. Nr. 73276, S. 301), bei der Sulfurirung eine Trisulfosäure (Patentanmeldung F. 7001).

α-Naphtylamin-5-8-disulfosäure. Aus der entsprechenden Nitrosäure dargestellt, vergl. D. R.-P. Nr. 70857, S. 278. Beim Schmelzen mit Alkalien entsteht Amidonaphtol- bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure (D. R.-P. Nr. 75055, 77285, S. 330 und 360), beim Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure Naphtsultamdisulfosäure, D. R.-P. Nr. 79566.

α-Naphtylamin-6-8-disulfosäure. Durch Sulfuriren von Acetnaphtylamin-8-monosulfosäure dargestellt, vergl. D. R.-P. Nr. 75084, S. 332.

α-Naphtylamintrisulfosäuren.

Als solche fanden diese Verbindungen bisher keine Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen, einige von ihnen, in erster Linie α-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure, bilden ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Naphtalinderivate, namentlich der 1-8-Amidonaphtolsulfosäuren. Hierzu eignen sich nur diejenigen ihrer Stellung nach, die aus nitrirten Naphtalinsulfosäuren dargestellt werden können.

Naphtylamintrisulfosäuren sind durchgängig in Wasser leicht löslich und sehr stark saurer Natur, so dass ihre sauren (ebenfalls leicht löslichen) Alkalisalze auch von überschüssigen Mineralsäuren nicht zersetzt werden. Sie lassen sich in dieser Form häufig aus stark sauren Lösungen aussalzen. Eine sehr charakteristische Reaction zeigen die 1-8-Derivate; beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure gehen diese anscheinend sämmtlich in innere Anhydride der Perireihe, sogenannte Naphtosultamsulfosäuren, über, die auch durch Weitersulfiren von 1-8-Mono- und disulfosäuren erhalten werden können. Zum Unterschied von den α-Naphtylaminsulfosäuren reagiren diese Derivate des noch unbekannten Naphtsultams, $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ SO_2 \end{matrix} > \begin{matrix} 1 \\ 8 \end{matrix}$, nicht mit salpetriger Säure, sie bilden Salze, in welchen Metall an Stickstoff gebunden ist, zeichnen sich in alkalischer Lösung durch gelbe Farbe und intensiv grüne Fluorescenz aus und werden erst von sehr concentrirten Alkalien

bei höherer Temperatur angegriffen und dann direct in 1-8-Amidonaphtolsulfosäuren übergeführt.

Die erste α-Naphtylamintrisulfosäure wurde durch energisches Sulfuriren von Naphthionsäure mit 3 bis 4 Thln. 40 proc. Anhydrids bei 120° erhalten (vergl. D. R.-P. Nr. 22545, S. 45), doch ist die Ausbeute nach diesem Verfahren in Folge von Oxydationsvorgängen eine ungenügende und die entstehende Säure ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch von 2-4-6- und 2-4-7-Trisulfosäure. Will man diese (übrigens bisher nicht angewandten) Säuren in reinem Zustande darstellen, so empfiehlt sich, nach den versagten Patentanmeldungen F. 6550 und 7016 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. vom 6. Februar 1892, von der α-Naphtylamin-6-resp. 7-monosulfosäure (oder von den Dahl'schen Disulfosäuren II und III) auszugehen, dieselben zunächst mit 3,5 Thln. 25 proc. Anhydrids bei 50 bis 60° bis zur Wasserlöslichkeit und dann mit 1 Thl. 70 proc. Anhydrids bei 80 bis 90° zu sulfuriren, bis eine Probe mit Diazosulfanilsäure nicht mehr Farbstoff liefert. Aus der concentrirten, rein blau fluorescirenden Lösung ihrer neutralen Natronsalze fällt Salzsäure die leicht löslichen sauren Salze in glänzenden weissen Nädelchen. Das der 2-4-7-Säure ist etwas schwerer löslich und giebt eine gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung, die beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Naphtolgelb S liefert. Die technisch wichtigste dieser Säuren ist vorläufig die α-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure, die technisch durch Nitrirung der rohen Naphtalin-1-3-6-trisulfosäure und Reduction des Nitrirungsgemisches mit Eisen und Salzsäure erhalten wird; aus der nicht zu verdünnten filtrirten und angesäuerten Reductionsflüssigkeit scheidet sie sich beim Sättigen mit Kochsalz nach einigem Stehen fast vollständig in Form ihres sauren Natronsalzes, $C_{10}H_4NH_2SO_3H(SO_3Na)_2$, in feinen, kugelig gruppirten, weissen Nädelchen aus (D. R.-P. Nr. 56058, S. 192). Die Säure zeigt in alkalischer Lösung keine Fluorescenz und vereinigt sich nur schwierig mit Diazoverbindungen. Bei Einwirkung von 25 proc. rauchender Schwefelsäure (5 bis 6 Thle. bei 80°) findet Naphtosultambildung und gleichzeitig Sulfurirung statt. Die entstehende Naphtosultamtrisulfosäure (charakteristisches, schwer lösliches Baryumsalz) geht beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Naphtosultamdisulfosäure, dann in die Naphtylamintrisulfosäure über (D. R.-P. Nr. 84139, S. 453. O. Dressel und R. Kothe, Ber. 27, 2146). Die Diazoverbindung derselben ist weiss und ziemlich schwer löslich und liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure keinen Farbstoff, sondern Naphtosultondisulfosäure. Durch Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 250° lässt sich die Säure leicht in die als Ausgangsmaterial für Chromotropsäure wichtige α-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure überführen (D. R.-P. Nr. 71495, S. 290), beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht Amidonaphtoldisulfosäure H (D. R.-P. Nr. 69722, S. 262). Als Derivat der

α-Naphtylamindisulfosäure geht die Säure beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in 1-3-Naphtylendiamin-6-8-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 9005), mit Anilin etc. in deren Diphenylderivate über (D. R.-P. Nr. 75296, S. 341).

Interessant, aber wegen ungenügender Ausbeute technisch nicht vortheilhaft ist die Bildung der Säure bei der Einwirkung von Natriumbisulfit aus Nitronaphtalin-3-8-disulfosäure ε (D. R.-P. Nr. 76438, S. 356).

α-Naphtylamin-4-6-8-trisulfosäure lässt sich durch Nitriren und Reduction der Naphtalin-4-6-8-(= 1-5-7)-trisulfosäure darstellen (Patentanmeldung K. 11104, Kalle und Co., vom 13. September 1893, versagt). Die Säure zeigt in alkalischer Lösung eine starke grüngelbe Fluorescenz, giebt mit Diazoverbindungen keine Azofarbstoffe, mit salpetriger Säure eine rothgelbe, leicht lösliche, nicht aussalzbare Diazoverbindung. Beim Kochen mit starken Säuren entsteht α-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 83146, S. 451), beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Druck α-Naphtol-6-8-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 82563, S. 442). Die Säure ist von technischem Interesse wegen ihrer Ueberführbarkeit in 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure K in der Natronschmelze. Aus demselben Grunde findet auch die

α-Naphtylamin-2-4-8-trisulfosäure resp. deren inneres Anhydrid, die Naphtosultam-2-4-disulfosäure, Verwendung, die durch Sulfuriren von α-Naphtylamindisulfosäure S mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht. Bildung und Eigenschaften sind ausführlich im D. R.-P. Nr. 79566, S. 399, und von Dressel und Kothe, Ber. 27, 2139, beschrieben. Die Säure geht in die der Natronschmelze in 1-8-Amidonaphtol- resp. 1-8-Dioxynaphtalindisulfosäure über und liefert beim Erhitzen mit 40 Proc. verdünnter Schwefelsäure α-Naphtylamin-2-8-disulfosäure, D. R.-P. Nr. 75710, S. 348. Isomere, nicht näher charakterisirte Naphtosultamdisulfosäuren entstehen nach dem D. R.-P. Nr. 79566 auch bei analogem Sulfuriren der α-Naphtylamin-5-8- resp. 3-8-disulfosäure ε. Sie liefern ebenfalls 1-8-Amidonaphtoldisulfosäuren in der Natronschmelze.

1-5-Amidonaphtoldisulfosäuren entstehen aus folgenden zwei technisch wenig wichtigen Trisulfosäuren:

α-Naphtylamin-3-5-7-trisulfosäure aus Naphtalin-2-6-8-trisulfosäure (D. R.-P. Nr. 73432). Leicht lösliche, aber aussalzbare, farblose Diazoverbindung. Die Lösung der Salze fluorescirt grün.

α-Naphtylamin-2-5-7-trisulfosäure. Nach einer versagten Patentanmeldung F. 7001 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. vom 16. August 1893 durch Sulfuriren von Naphtylamin-2-monosulfosäure darstellbar. Die Lösungen der Salze zeigen grüne Fluorescenz, das saure Baryumsalz bildet ziemlich schwer lösliche Nädelchen, die Diazoverbindung hellgelbe, durch Kochsalz aussalzbare Kryställchen.

β-Naphtylamin.

Die erste Darstellungsmethode dieser Verbindung durch Reduction und Bromentziehung aus α-Brom-β-nitronaphtalin (Liebermann, Ann. 183, 264) kommt technisch nicht in Betracht. Das Ausgangsmaterial bildet vielmehr ausschliesslich β-Naphtol, das im Wesentlichen nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 14612 durch Einwirkung von Ammoniak in der Hitze mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel in Naphtylamin übergeführt werden kann. Ueber diese für das β-Naphtol sowie dessen Substitutionsproducte typische Reaction liegen eine Menge wissenschaftlicher, aber keine näheren technischen Publicationen vor. Aus ersteren ergiebt sich, dass bei zu starkem Erhitzen oder bei Anwesenheit energischerer Condensationsmittel, wie Chlorzinkammoniak, gleichzeitig grössere Quantitäten β-Dinaphtylamin, $C_{10}H_7NH.C_{10}H_7$, entstehen (dessen Bildung gegenwärtig jedoch nahezu vermieden werden kann). So erhielt G. Benz aus β-Naphtol und der vierfachen Menge wasserfreien Chlorcalciumammoniaks bei achtstündigem Erhitzen auf 270 bis 280° 80 Proc. β-Naphtylamin und 12 bis 13 Proc. Dinaphtylamin, bei 200° 40 Proc. β-Naphtylamin und 2 bis 3 Proc. Dinaphtylamin neben β-Naphtol; von beiden lässt sich β-Naphtylamin leicht durch Lösen in verdünnter Salzsäure trennen. (Ueber die Einwirkung von Chlorzinkammoniak, sowie von essigsaurem Ammoniak vergl. Merz und Weith, Ber. 13, 1300; 14, 2343.) Völlig vermieden wird die Bildung von Dinaphtylamin, wenn man nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 74688 β-naphtol-1-sulfosaures Natron mit der vier- bis fünffachen Menge Ammoniak und etwas Salmiak auf 230 bis 250° erhitzt, doch beansprucht diese Methode der grösseren Umständlichkeit wegen kein technisches Interesse.

Das Verfahren der versagten Patentanmeldung Nr. 14978 vom 10. Juni 1880 (K. Oehler) — Erhitzen von β-Naphtolnatrium mit 4 Thln. Salmiak auf 200° — ist im Wesentlichen das des D. R.-P. Nr. 14612.

Das β-Naphtylamin des Handels, das gewöhnlich vorher noch einmal trocken destillirt wird, zweckmässig unter vermindertem Druck, ist nahezu rein und löst sich fast völlig in verdünnter Salzsäure. Chemisch rein erhält man es in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 112°, Siedepunkt 294°, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Alkohol oder Aether. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser, schwierig flüchtig mit Wasserdämpfen. Zum Unterschied von α-Naphtylamin geruchlos, giebt mit Oxydationsmitteln keine charakteristischen Farbenreactionen.

Von Salzen ist das Hydrochlorat leicht in Wasser löslich (schwer in Salzsäure), das Nitrat etwas schwerer, das Sulfat sehr schwer. Von

technisch angewandten Derivaten des β-Naphtylamins sind folgende hervorzuheben.

β-Acetnaphtalid, $C_{10}H_7NH.COCH_3$, weisse Blättchen, Schmelzpunkt 132°, geht beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in 2-5-Naphtylaminsulfosäure über.

Aethylnaphtylamin, $C_{10}H_7NH.C_2H_5$, flüssig, giebt ein schwer lösliches, salzsaures Salz (Henriques, Ber. **17**, 2668). Zur Darstellung einiger schwarzer Azofarbstoffe vorgeschlagen. Dimethyl-β-naphtylamin, zweckmässig aus β-Naphtol und Dimethylamin dargestellt, combinirt auffallenderweise nicht mit Diazoverbindungen.

Phenyl-β-naphtylamin, $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$, findet sowohl als solches wie in Form seiner Sulfosäuren Verwendung in der Azofarbenfabrikation. Seine Darstellung erfolgt durch Einwirkung von Anilin auf β-Naphtol in der Hitze mit oder ohne Zusatz von Condensationsmitteln nach dem D. R.-P. Nr. 14612. Vergl. auch C. Graebe, Ber. **13**, 1850; Merz und Weith, Ber. **13**, 1300. In fast quantitativer Ausbeute wird es nach E. Friedländer (Ber. **16**, 2076) bei neunstündigem Erhitzen gleicher Molecüle Naphtol und Anilin mit 2 Mol. geschmolzenem Chlorcalcium auf 280° erhalten. (Nach demselben Verfahren bildet sich auch glatt o- und p-Tolyl-β-naphtylamin.) Die gleiche Verbindung bildet sich aus Anilin und β-Naphtol-6-monosulfosäure (die bei der Darstellung von Croceïnsäure als Nebenproduct abfällt und bisweilen nicht anders verwerthet werden kann), indem bei fortgesetztem Erhitzen auf 190 bis 200° die zunächst entstehende Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure zerfällt (D. R.-P. Nr. 38424, S. 130).

Phenylnaphtylamin bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 108°, Siedepunkt 395°, und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte schwierig mit blauer Fluorescenz löslich. Durch starke Salzsäure zerfällt es bei 240° in β-Naphtol und Anilin.

o-Tolyl-β-naphtylamin, Schmelzpunkt 95 bis 96°, p-Tolyl-β-naphtylamin, Schmelzpunkt 102 bis 103°. β-Dinaphtylamin (ohne Verwendung), Schmelzpunkt 170,5°. Die Verbindungen zerfallen sämmtlich mit Salzsäure bei 240° in Naphtol und die betreffenden Basen, mit Schwefelsäure entstehen z. B. aus β-Dinaphtylamin Gemische von β-Naphtol- und β-Naphtylaminsulfosäuren, D. R.-P. Nr. 64859, S. 226. Beim Behandeln mit Schwefelsäure bei mässiger Temperatur entstehen Phenyl- etc. naphtylaminsulfosäuren, D. R.-P. Nr. 45940, S. 162, die jedoch zweckmässiger durch Einwirkung von Anilin auf β-Naphtolsulfosäuren, D. R.-P. Nr. 38424, S. 130, oder Naphtylaminsulfosäuren dargestellt werden, D. R.-P. Nr. 70349, S. 279; Nr. 71158, 71159, S. 283.

β-Naphtylsulfaminsäure, $C_{10}H_7NH.SO_3$, bildet sich aus Naphtylamin und Schwefelsäurechlorhydrin bei Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Chloroform), Traube, Ber. **24**, 363, oder in Folge einer merkwürdigen, in der α-Reihe gerade umgekehrt ver-

laufenden Umlagerung durch Erhitzen von β-naphtylamin-1-sulfosauren Salzen in sauerstofffreier Atmosphäre auf 230° (D. R.-P. Nr. 74688, S. 321).

β-Naphtylaminsulfosäuren.

Die Darstellungsmethoden dieser wichtigen Verbindungen weichen von denen der isomeren α-Naphtylaminsulfosäuren wesentlich ab. Beim Nitriren von Naphtalinsulfosäuren entstehen nur in einigen Fällen und stets in untergeordneter Menge β-Nitroderivate, die bei der Reduction β-Naphtylaminsulfosäuren liefern. Technisch ist man für dieselben auf zwei Wege beschränkt:

1. Sulfuriren von β-Naphtylamin,
2. Erhitzen von β-Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak.

Beide Methoden ergänzen sich in erwünschter Weise und lassen sich mit einander combiniren.

Bei der Sulfurirung des β-Naphtylamins sind ähnliche Erscheinungen, wie sie bei der Sulfurirung des α-Naphtylamins auftreten, nicht zu verkennen. In der Kälte resp. bei mässiger Temperatur entstehen die α-Sulfosäuren 2-5 und 2-8. Ob hierbei vielleicht intermediär auch 2-1 gebildet wird, ist nicht nachgewiesen. Jedenfalls tritt bei weiterem Sulfuriren von β-Naphtylaminsulfosäuren nicht selten die Sulfogruppe zunächst auch in die α-Stellung 1, in welcher sie jedoch sehr locker gebunden ist und durch Hydrolyse leicht wieder abgespalten wird. Die Stabilität derselben scheint mit der Entfernung von der Amidogruppe zuzunehmen; beim Sulfuriren bei höherer Temperatur treten β-Sulfosäuren 7 und 6 auf, von denen letztere Stellung, der Parastellung der Benzolreihe analog, die beständigste Configuration zu repräsentiren scheint. Für den Eintritt weiterer Sulfogruppen ist hinsichtlich ihrer Stellung im Allgemeinen die Armstrong'sche Regel zutreffend; eine Ausnahme macht bisher nur die durch Sulfuriren von β-Naphtylamin-3-7-disulfosäure entstehende β-Naphtylamin-3-6-7-trisulfosäure.

Die Bildung von β-Naphtylaminsulfosäuren aus β-Naphtolsulfosäuren erfolgt leichter als die des β-Naphtylamins aus β-Naphtol, nämlich durchgängig glatt bereits beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak unter Druck oder beim Erhitzen mit trockenem Ammoniak ohne Druck (D. R.-P. Nr. 27378, S. 110). Die erste Methode ist die technische. Die Leichtigkeit der Amidirung nimmt mit der Zahl der Sulfogruppen zu. Mit Rücksicht auf die Einfachheit, mit der sich einige β-Naphtolsulfosäuren in reinem Zustande darstellen und glatt amidiren lassen, ist diese Methode für die Darstellung einiger Naphtylaminsulfosäuren von grosser praktischer Bedeutung.

β-Naphtylaminmonosulfosäuren sind durchgängig in kaltem Wasser sehr schwer löslich (1 Thl. in 1000 bis 2000 Thln.). Grössere Differenzen zeigen in dieser Richtung die meist gut krystallisirenden Salze der

Alkali- und Erdmetalle, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser oder verdünntem Alkohol bisweilen eine Trennung der einzelnen Isomeren gestatten (z. B. 2-5 von 2-8, D. R.-P. Nr. 29084, S. 112). Der Eintritt weiterer Sulfogruppen steigert die Löslichkeit, so dass bereits β-Naphtylamindisulfosäuren bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser leicht löslich sind.

Abweichend von den Isomeren verhalten sich die β-Naphtylamin-4-sulfoderivate, indem sie in der Natronschmelze unter Aufspaltung des einen Benzolringes in o-Toluylsäure resp. deren Derivate übergehen (D. R.-P. Nr. 79028, S. 388). Dagegen werden sie durch Erhitzen mit Ammoniak nicht, wie die α-Naphtylamin-m-sulfosäuren, in m-Naphtylendiamin übergeführt.

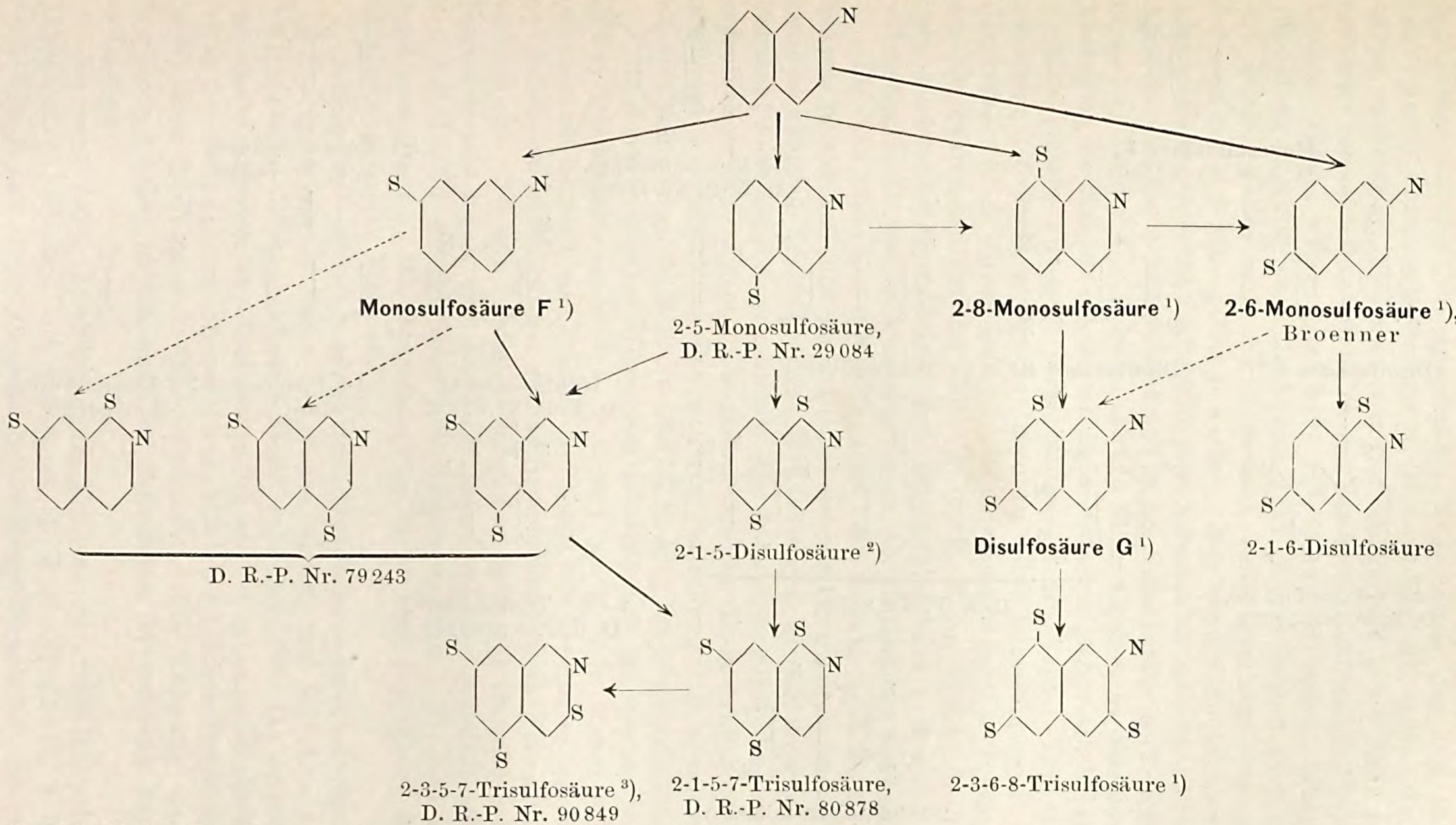
Hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für die Farbenfabrikation stehen die β-Naphtylaminsulfosäuren den α-Verbindungen nach. Ihre Azoderivate besitzen meist einen etwas stumpferen resp. bräunlicheren Ton. Sulfosäuren, welche die Sulfogruppe in der Stellung 1 oder 8 enthalten, combiniren sich mit Diazoverbindungen nicht zu Azofarbstoffen, sondern liefern nur (meist gelb gefärbte) Diazoamidoverbindungen. Am meisten verwendet werden β-Naphtylamin-6-monosulfosäure (Broenner), β-Naphtylamin-7-monosulfosäure F, β-Naphtylamin-8-monosulfosäure (Badische Säure), ferner β-Naphtylamin-6-8-disulfosäure G, als Ausgangsproduct zur Darstellung der wichtigen γ-Amidonaphtolmonosulfosäure, und β-Naphtylamin-3-6-disulfosäure R. Die übrigen Isomeren, deren Bildung aus nachstehenden Tabellen (S. 545 und 546) ersichtlich ist, besitzen vorläufig kaum praktisches Interesse.

β-Naphtylamin-1-monosulfosäure. Aus β-Naphtol-1-sulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak. Ueber Bildung und Eigenschaften siehe D. R.-P. Nr. 74688, S. 316. Bei weiterem Sulfuriren mit 20 Proc. Anhydrid in der Kälte tritt die zweite Sulfogruppe in die Stellung 5. Vorläufig ohne technische Verwendung.

β-Naphtylamin-4-monosulfosäure. Bildung und Eigenschaften siehe D. R.-P. Nr. 78603, S. 381. In der Natronschmelze entsteht o-Toluylsäure, D. R.-P. Nr. 79028, S. 388. Ohne technische Verwendung.

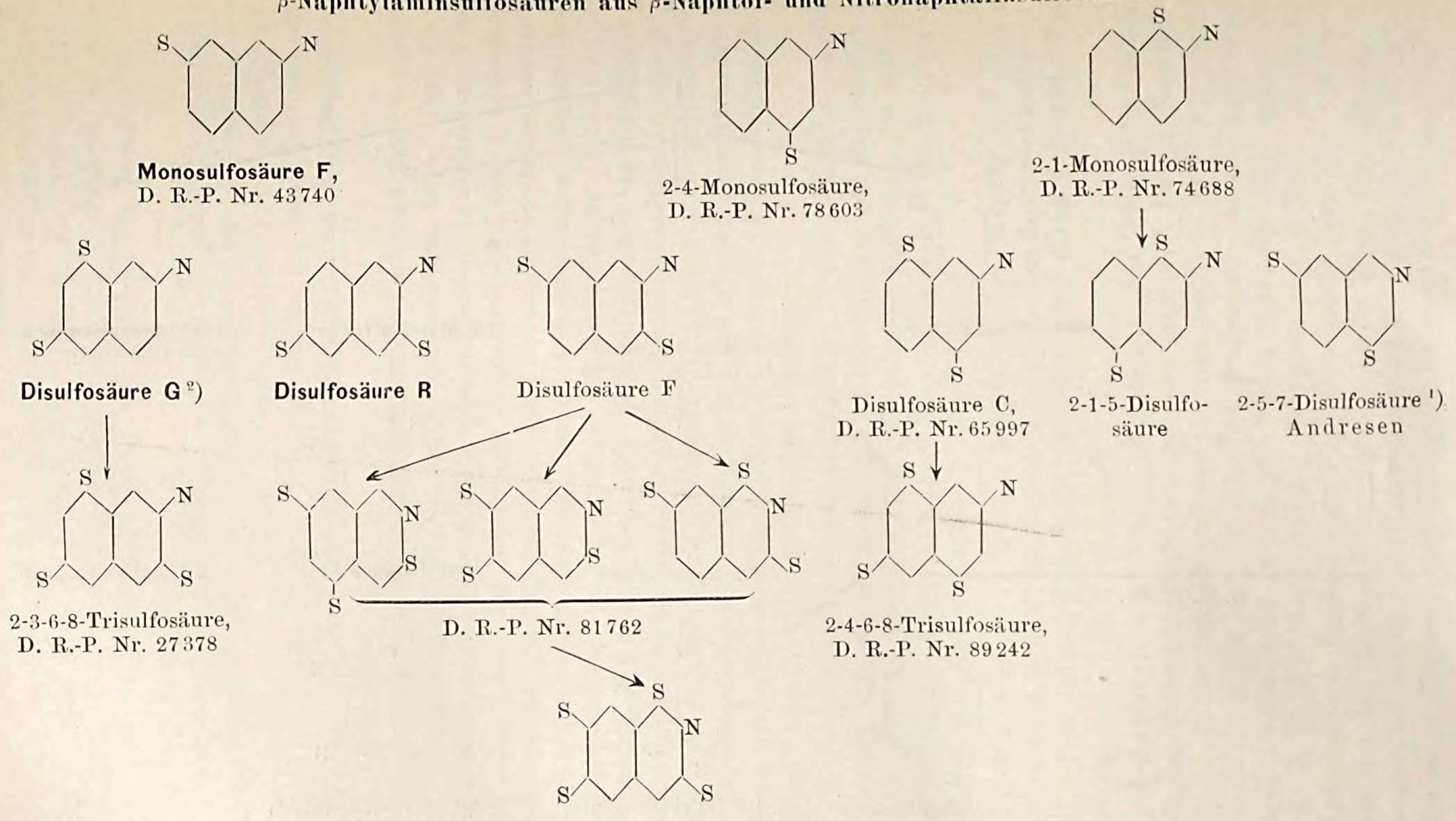
β-Naphtylamin-5-monosulfosäure (γ). Diese Säure scheint nach den bisherigen Beobachtungen das erste und Haupt-Reactionsproduct der Einwirkung von concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder bei mässiger Temperatur auf β-Naphtylamin oder β-Acetnaphtalid zu sein. So bilden sich nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 29084 bei kurzem Behandeln von β-Naphtylamin mit 3 Thln. 20 proc. Anhydrids bei 70 bis 80° ca. 70 Proc. der 2-5-Säure neben 2-8, bei längerer Einwirkung sinkt die Menge der ersteren. So entstehen bei mehrtägigem Sulfuriren mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure ca. 55 Proc., bei sechsstündigem Erhitzen auf 100° nur 40 Proc.

β-Naphtylaminsulfosäuren aus β-Naphtylamin.



[1]) Entsteht aus der entsprechenden β-Naphtolsulfosäure. — [2]) Entsteht auch durch Sulfuriren von 2-1-Monosulfosäure. — [3]) Entsteht auch durch Sulfuriren von 2-3-7-Disulfosäure F.

β-Naphtylaminsulfosäuren aus β-Naphtol- und Nitronaphtalinsulfosäuren.



Monosulfosäure F,
D. R.-P. Nr. 43740

2-4-Monosulfosäure,
D. R.-P. Nr. 78603

2-1-Monosulfosäure,
D. R.-P. Nr. 74688

Disulfosäure G[2]

Disulfosäure R

Disulfosäure F

Disulfosäure C,
D. R.-P. Nr. 65997

2-1-5-Disulfosäure

2-5-7-Disulfosäure[1]) Andresen

2-3-6-8-Trisulfosäure,
D. R.-P. Nr. 27378

D. R.-P. Nr. 81762

2-4-6-8-Trisulfosäure,
D. R.-P. Nr. 89242

2-1-3-6-7-Tetrasulfosäure

[1]) Auch durch Sulfuriren der 2-7-Naphtylaminsulfosäure darstellbar. — [2]) Auch durch Sulfuriren der 2-8-Naphtylaminsulfosäure darstellbar.

Die Menge der daneben entstehenden 2-8-, dann der 2-6-Säure (Broenner) nimmt entsprechend zu (Green, Ber. 22, 722). Durch kaltes, mehrtägiges Sulfuriren von β-Acetnaphtalid mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure soll sich angeblich fast ausschliesslich 2-5-Verbindung bilden, während bei 140° ββ-Säuren auftreten. (Patentanmeldung K 5732, vom 29. August 1887, Kinzlberger und Co.)

In allen Fällen muss die Säure noch weiter gereinigt resp. von der isomeren 2-8-Säure getrennt werden. Man benutzt hierbei zweckmässig die verschiedene Löslichkeit ihrer Natronsalze in 90 bis 95 proc. Alkohol. Das der 2-5-Säure löst sich in der Hitze (sowie in der Kälte) in ca. 10, das der 2-8-Säure in ca. 120 Thln. Alkohol, so dass durch Auskochen der Natronschmelze mit der sechsfachen Menge Alkohol eine ziemlich scharfe Trennung vorgenommen werden kann. Von etwa gebildeter 2-6-Säure erfolgt die Trennung durch Ueberführung in die Barytsalze. (2-6 schwer löslich.) Weniger scharf ist die Trennung der drei Säuren mittelst der Kalksalze (D. R.-P. Nr. 32271, S. 118). Beim Eindampfen krystallisiren zunächst hauptsächlich 2-8 und 2-6, während sich 2-5 erst bei längerem Stehen der Mutterlauge abscheidet.

Die freie Säure löst sich in ca. 1000 Thln. kaltem, in ca. 200 Thln. heissem Wasser und fällt aus ammoniakalischen Lösungen durch Essigsäure in hübschen Krystallen aus. Ihre Lösungen, wie die ihrer (leicht löslichen) Salze fluoresciren rothblau. Das Ammoniumsalz bildet ausserordentlich lösliche Tafeln. Die schwer lösliche Diazoverbindung ist graulichgelb. Hinsichtlich der weiteren Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure vergl. D. R.-P. Nr. 80878, S. 421; Nr. 90849, S. 554.

In charakteristischer Weise unterscheiden sich die vier isomeren β-Naphtylaminsulfosäuren (2-5, 2-6, 2-7 und 2-8) in ihren Combinationen mit Benzidin und Tolidin. 2-8 liefert mit diazotirtem Benzidin und Tolidin ein leicht lösliches, sehr lichtempfindliches Gelb (Diazoamidoverbindung). 2-7 mit Tolidin ein bläuliches Roth, das ein unlösliches Magnesiumsalz liefert und durch Essigsäure vollständig gefällt wird. 2-6 mit Tolidin ein gelbliches Roth (Benzopurpurin 1 B), 2-5 ein werthloses Orange. Mit Benzidin geben 2-5- und 2-6-Säure fast unlösliche, gelbrothe Farbstoffe.

2-Naphtylamin-6-monosulfosäure (β), Broenner'sche Säure.

Die Säure entsteht neben 2-7-Säure bei längerem Sulfuriren von β-Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure über 120°. Die zunächst vorwiegend auftretenden α-Sulfosäuren 2-5 und 2-8 gehen dabei allmählich in 2-6 über, die sich ihrerseits, namentlich bei höherer Temperatur (150°), zum Theil in 2-7-Säure umwandelt. Die Trennung dieses Reactionsgemisches in die einzelnen Sulfosäuren ist technisch kaum ausführbar.

Sie wird daher entweder durch Erhitzen der Schäffer'schen β-Naphtol-6-sulfosäure mit Ammoniak (D. R.-P. Nr. 22547, S. 97; Nr. 27378, S. 110, wobei bei einheitlichem Ausgangsmaterial auch eine

durchaus einheitliche Säure entsteht), oder durch „Backen" von saurem Naphtylaminsulfat, d. h. durch Erhitzen gleicher Molecüle Naphtylamin und concentrirter Schwefelsäure auf 240° dargestellt. (Liebmann, Patentanmeldung L 3205, vom 19. Juni 1895, Mon. scient. 1885, p. 1043.) Auch bei letzterem Verfahren entsteht fast ausschliesslich das 2-6-Derivat. Das gleiche Resultat mit etwas geringerer Ausbeute erhält man beim Backen von β-Naphtylamin mit saurem schwefelsaurem Kali (Bischoff, Ber. **23**, 1914).

Die Lösungen der Säure wie ihrer gut krystallisirenden, ziemlich schwer löslichen Salze fluoresciren blau und besitzen charakteristischen Seidenglanz. Von Salzen bildet das des Kaliums, $C_{10}H_6NH_2SO_3K + H_2O$, und Natriums ($+ 2H_2O$) weisse Nadeln, die sich in 40 bis 45 Thln. kaltem Wasser lösen. Das Baryumsalz ($+ 6H_2O$) erfordert 450 Thle., das Calciumsalz ($+ 6H_2O$) 225 Thle. kalten Wassers zur Lösung. Blei- und Kupfersalze (musivgoldfarbene Nädelchen) sind in Wasser äusserst schwer löslich (Forsling, Ber. **20**, 76). Die freie Säure löst sich in 630 Thln. kochendem Wasser, leichter bei Gegenwart von Isomeren (Weinberg, Ber. **20**, 2909). Die schwer lösliche Diazoverbindung bildet haarfeine, verfilzte Nädelchen.

β-Naphtylamin-7-monosulfosäure (δ, F) entsteht aus 2-6-Säure bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150 bis 160°, ist aber in kleineren Mengen auch in den Sulfurirungsmischungen enthalten, die bei niedrigerer Temperatur erhalten werden (Green, Ber. **22**, 722). Die Umwandlung der 2-6- in die 2-7-Säure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 39925, S. 132; Nr. 41505, S. 136 scheint indessen niemals eine vollständige zu sein, es bilden sich Mischungen, die anscheinend gleiche Theile beider Säuren enthalten und technisch kaum in die einzelnen Bestandtheile zerlegt werden können. Im Kleinen gelingt dies (etwas mühsam, G. Schultz, Ber. **20**, 3159) durch Umkrystallisiren des Säuregemisches aus lauwarmem Wasser, worin 2-7 etwas löslicher ist. In kochendem Wasser löst sie sich etwa halb so leicht (in ca. 350 Thln.) wie 2-6-Säure und krystallisirt daraus mit 1 Mol. Krystallwasser in langen, glänzenden Nadeln, die beim Kochen mit wenig Wasser in charakteristischer Weise in ein Krystallpulver der wasserfreien Säure zerfallen. Eine weitere, technisch ebenfalls nicht praktische Trennung beider Säuren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Kupfer- und Bleisalze (D. R.-P. Nr. 44248, Nr. 44249, S. 153). Rein erhält man die Säure technisch dagegen leicht durch Erhitzen von β-Naphtol-7-monosulfosäure F mit Ammoniak (D. R.-P. Nr. 43740, S. 151), wobei man die aus 2-7-Naphtalindisulfosäure entstehende Naphtoldisulfosäure nicht erst zu isoliren braucht.

Die Salze dieser Säure, die durchgängig leichter löslich sind als die entsprechenden der Broenner'schen Säure, fluoresciren in Lösung rothviolett. Das Natronsalz bildet ziemlich schwer lösliche Nädelchen oder Platten; das Ammoniaksalz mässig lösliche schmale Platten,

das Kalksalz (+ $6 H_2O$) löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 280 Thln. Wasser. Das Baryumsalz krystallisirt mit 5, das Magnesiumsalz mit $5^1/_2 H_2O$ (Weinberg, Ber. 20, 2009. Green, Ber. 22, 722. Schultz, Ber. 20, 3159). Die schwer lösliche Diazoverbindung bildet sehr charakteristische, dichroitische, glitzernde Prismen, orangeroth in auffallendem, farblos in durchfallendem Licht. (Erdmann, Ber. 21, 638.)

Verwendet wird die Säure vornehmlich zur Darstellung einiger rother Benzidinazofarbstoffe (Deltapurpurin). Die von ihr abgeleiteten Verbindungen, wie 2-7-Amidonaphtol oder Naphtylamindi- und trisulfosäure (siehe Tabelle), sind vorläufig von untergeordnetem technischem Interesse.

β-Naphtylamin-8-monosulfosäure. Auf die Entstehungsbedingungen der Säure, die sich nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 20760 neben 2-5 und etwas 2-6 bildet (vergl. D. R.-P. Nr. 29084, S. 112; Nr. 32271, S. 118), sowie auf die Trennung von letzteren durch Auskochen der Natronsalze mit Sprit wurde bereits hingewiesen. Die freie Säure löst sich in ca. 1700 Thln. kalten Wassers, das in dicken Tafeln krystallisirende Calciumsalz (+ $6 H_2O$) in ca. 11 Thln. Das in prachtvollen Säulen krystallisirende Baryumsalz (Immerheiser, Ber. 22, 404) enthält $4 H_2O$. Ihre Lösungen fluoresciren blau (Forsling, Ber. 20, 2100). Ein wesentlicher Unterschied dieser Säure von den Isomeren besteht in der Unfähigkeit, mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe zu liefern; es bilden sich nur gelbe Diazoamidoderivate. Ihre sehr schwer lösliche Diazoverbindung bildet grüngelbe Nädelchen.

Beim Sulfuriren geht die Säure in β-Naphtylamin-6-8-disulfosäure G über. Die weiteren Derivate besitzen kein technisches Interesse.

β-Naphtylamindisulfosäuren.

Mit Ausnahme der β-Naphtylamin-6-8-disulfosäure G finden die nachstehend angeführten Säuren vorläufig keine technische Verwendung. Zwei derselben entstehen in untergeordneter Menge neben α-Säuren durch Nitriren und Reduction von 1-5- und 1-6-Naphtalindisulfosäuren (Disulfosäure C 2-4-8 und 2-4-7, vergl. Tabelle S. 513), die übrigen sind aus den entsprechenden β-Naphtoldisulfosäuren durch Erhitzen mit Ammoniak oder durch Sulfuriren von β-Naphtylaminmonosulfosäuren erhalten worden. Im letzten Falle tritt die Sulfogruppe in der Kälte zunächst in die Orthostellung (1) zu NH_2. Die entstehenden Säuren sind aber wenig beständig und gehen bei längerem Sulfuriren leicht in Isomere über. Die wichtigste dieser Säuren, die

β-Naphtylamin-6-8-disulfosäure G, ist nur ungenügend durch die vorliegenden Literaturangaben charakterisirt. Sie bildet sich glatt beim Erhitzen der entsprechenden β-Naphtoldisulfosäure G mit Ammoniak auf höhere Temperatur, vergl. D. R.-P. Nr. 27378, S. 110;

neben anderen isomeren Säuren bei directem Sulfuriren von β-Naphtylamin nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 35019, S. 126. Da aber in dem Sulfurirungsgemisch günstigen Falles zunächst nur etwa die Hälfte der Monosulfosäuren aus der 2-8-Verbindung besteht, diese allein aber bei weiterer Einwirkung glatt in 2-6-8 übergeht, während sich aus der 2-6-Verbindung nur ca. 20 Proc. 2-6-8 bilden, ist die erste Darstellungsmethode, bei welcher natürlich auch wässeriges Ammoniak angewendet werden kann, vorzuziehen.

Die freie Säure, wie ihre Kalk- und Barytsalze und ihre Diazoverbindung, sind in Wasser leicht löslich. Das Tolidinsalz bildet feine weisse, in kochendem Wasser schwer lösliche Nadeln (Erdmann, Ann. 275, 303). Mit Diazoverbindungen vereinigt sie sich nicht. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht zunächst die technisch sehr wichtige γ-Amidonaphtolmonosulfosäure, D. R.-P. Nr. 53076, S. 182, bei energischerer Einwirkung Oxytoluylsäure. Bei 10- bis 15stündiger Einwirkung von 4 Thln. rauchender Schwefelsäure (40 Proc. SO_3) bei 80 bis 90° wird zunächst ein Wasserstoffatom der Amidogruppe ersetzt unter Bildung der in saurer Lösung sehr unbeständigen 2-Naphtylaminsulfaminsäure-6-8-disulfosäure, $C_{10}H_5(SO_3H)_2NH.SO_3H$, welche orangegelbe bis rothe, beständige, gut krystallisirende Salze liefert; bei höherem Erhitzen der Sulfurirungsmasse (120 bis 130°) entsteht dagegen glatt β-Naphtylamin-2-6-8-trisulfosäure (Dressel und Kothe, Ber. 27, 2153).

β-Naphtylamin-4-8-disulfosäure C. Bildung (aus der beim Nitriren 1-5-Naphtalindisulfosäure als Nebenproduct entstehenden β-Nitrosäure, S. 518) und Eigenschaften dieser technisch wenig wichtigen Säure sind im D. R.-P. Nr. 65997, S. 229 beschrieben. Als m-Verbindung liefert dieselbe beim Erhitzen mit Anilin m-Diphenylnaphtylendiamin-8-disulfosäure, D. R.-P. Nr. 77866, S. 370, bei vorsichtigem Schmelzen entsteht 2-4-Amidonaphtolsulfosäure, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren β-Naphtol-4-monosulfosäure, bei weiterem Sulfuriren β-Naphtylamin-4-6-8-trisulfosäure.

β-Naphtylamin-3-6-disulfosäure R ist bisher nur durch Erhitzen von β-Naphtoldisulfosäure R mit Ammoniak (D. R.-P. Nr. 27378, S. 110) erhalten worden. Die Säure besitzt als solche kaum technisches Interesse und auch ihre Derivate, in erster Linie noch die beim Schmelzen mit Aetznatron entstehende 2-3-Amidonaphtolmonosulfosäure, D. R.-P. Nr. 53076, S. 182, sind von untergeordneter Bedeutung. Ihre Diazoverbindung ist schwer löslich, das Tolidinsalz ziemlich leicht löslich.

β-Naphtylamin-3-7-disulfosäure F (δ). Die einzige bekannte Bildungsweise besteht in dem 12stündigen Erhitzen der entsprechenden β-Naphtoldisulfosäure F mit der gleichen Menge 25proc. Ammoniaks auf 200° nach dem D. R.-P. Nr. 46711 (siehe Azofarbstoffe).

Die freie Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht

in heissem. Ihre sauren Salze sind durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet; das Natriumsalz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 50 Thln., bei 100° in 13 Thln. Wasser. Das saure Baryumsalz bildet äusserst schwer lösliche, wetzsteinförmige Kryställchen. Bei weiterem Sulfuriren tritt die Sulfogruppe (je nach Concentration und Temperatur) in die Stellungen 1, 5 und 6.

Die durch Sulfuriren der einzelnen β-Naphtylaminmonosulfosäuren entstehenden Disulfosäuren sind in letzter Zeit ebenfalls auf Constitution und Entstehungsbedingungen eingehend untersucht, wobei sich herausstellte, dass die Sulfogruppe mit Vorliebe zunächst in die Orthostellung 1 zur Amidogruppe tritt und erst bei weiterer Einwirkung isomere Säuren gebildet werden. Die technische Bedeutung dieser Säuren ist vorläufig gleich Null.

So entsteht beim Sulfuriren von 2-Naphtylamin-1-monosulfosäure

β-Naphtylamin-1-5-disulfosäure, die sich auch aus β-Naphtylamin-5-monosulfosäure neben 5-7-Disulfosäure darstellen lässt (Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1890, p. 129; 1896, p. 238). Beide Säuren gehen bei weiterem Sulfuriren in die gleiche Trisulfosäure über, D. R.-P. Nr. 80878, S. 421; Nr. 90849, S. 554.

Bei Sulfuriren von β-Naphtylamin-5-monosulfosäure mit 20 Proc. Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht neben obiger Säure

β-Naphtylamin-5-7-disulfosäure (Armstrong und Wynne, l. c.), die auch als Hauptproduct (50 Proc.) bei der Sulfurirung von 2-7-Säure entsteht, D. R.-P. Nr. 79243, S. 396. Dressel und Kothe, Ber. **27**, 1194.

Aus β-Naphtylamin-6-monosulfosäure (Broenner) bildet sich neben kleinen Mengen Disulfosäure G 20 Proc. hauptsächlich:

β-Naphtylamin-1-6-disulfosäure, ausführlicher beschrieben von Forsling, Ber. **21**, 3495, der sie in nicht ganz reinem Zustande (Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1890, p. 130) durch Erhitzen der Broenner'schen Säure mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 110° darstellte. Ausgezeichnet durch ein schwer lösliches, gut krystallisirendes Kalium- und (dichroitisches) Ammoniumsalz.

Hinsichtlich der Sulfurirung von β-Naphtylamin-7-monosulfosäure F vergl. die ausführlichen Angaben des D. R.-P. Nr. 79243, S. 396 (Dressel und Kothe, Ber. **27**, 1194). Das Hauptproduct der zweitägigen Einwirkung von 4 Thln. 25 proc. Anhydrids bei gewöhnlicher Temperatur ist die schon erwähnte 5-7-Disulfosäure; daneben bilden sich in kleinerer Menge, zu je 25 Proc.,

β-Naphtylamin-1-7-disulfosäure, die auch aus der entsprechenden β-Naphtoldisulfosäure gewonnen werden kann, ausgezeichnet durch die grosse Krystallisationsfähigkeit ihres neutralen Kaliumsalzes (+ $3\,H_2O$) und

β-Naphtylamin-4-7-disulfosäure, welche von Andresen als Nebenproduct bei der Reduction nitrirter 1-6-Naphtalindisulfosäure beobachtet wurde. Charakteristisch für die Säure ist das in kaltem Wasser schwer lösliche, neutrale Baryumsalz. Die Lösungen der Salze fluoresciren intensiv blau (Schultz, Ber. 23, 77; Dressel und Kothe, Ber. 27, 1197; Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1891, p. 28).

β-Naphtylamintrisulfosäuren.

Von den 31 möglichen Säuren dieser Zusammensetzung sind bisher theils durch Erhitzen von β-Naphtoltrisulfosäuren mit Ammoniak, theils durch Sulfuriren von β-Naphtylamintrisulfosäuren 7 dargestellt. Keine derselben ist bisher für die Farbenfabrikation von besonderer Wichtigkeit geworden. Am längsten in reinem Zustande bekannt ist die

β-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure, die aus der entsprechenden Naphtoltrisulfosäure oder (glatt) aus β-Naphtylamindisulfosäure G (6-8) mit 40 proc. Anhydrid bei 120 bis 130° (unter intermediärer Bildung der Säure $C_{10}H_5(SO_3H)_2NH.SO_3H$) erhalten werden kann (Dressel und Kothe, Ber. 27, 2152). Leicht löslich; das in Wasser ziemlich schwer lösliche saure Kaliumsalz ($+ 1\frac{1}{2}H_2O$) bildet glänzende, weisse Nadeln. Die Lösungen der Salze fluoresciren intensiv himmelblau. Diazoverbindung leicht aussalzbare, gelbe Nädelchen. In der Natronschmelze entsteht eine Amidonaphtoldi-, dann eine Dioxyamidonaphtalinmonosulfosäure, D. R.-P. Nr. 53023, S. 180. Der Azofarbstoff mit R-Salz ist roth und leicht löslich.

β-Naphtylamin-4-6-8-trisulfosäure entsteht durch Sulfuriren von β-Naphtylamin-4-8-disulfosäure C und lässt sich durch Schmelzen mit Natron in 1-3-Dioxynaphtalin-5-7-disulfosäure, sogenannte Gelbsäure, überführen, vergl. D. R.-P. Nr. 89242.

Die durch weiteres Sulfuriren von β-Naphtylamin-3-7-disulfosäure F darstellbaren Naphtylamintrisulfosäuren sind im D. R.-P. Nr. 81762, S. 433, beschrieben, dessen Angaben durch Dressel und Kothe, Ber. 27, 1199, ergänzt werden. Erwärmt man die Säure kurze Zeit mit 3 bis 4 Thln. 40 proc. Anhydrids auf 80 bis 90°, bis eine Probe diazotirt und, mit R-Salz combinirt, einen leicht löslichen, orangenen Farbstoff liefert, so tritt die Sulfogruppe in 1 und es bildet sich ausschliesslich

β-Naphtylamin-1-3-7-trisulfosäure, die auch aus der entsprechenden β-Naphtoltrisulfosäure + Ammoniak dargestellt werden kann. (Patentanmeldung F 7036 vom 30. August 1893; F 7003 vom 17. August 1893, Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — versagt.) Die Salze dieser Säure fluoresciren violettblau. Das leicht lösliche, aber aussalzbare saure Natronsalz, $C_{10}H_4NH_2SO_3H(SO_3Na)_2$

$+ 4 H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen Blättern. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird die Sulfogruppe 1 leicht unter Regenerirung von 3-7-Disulfosäure abgespalten. Erhitzt man die Säure in dem Sulfurirungsgemisch auf höhere Temperatur, 120 bis 130°, so tritt eine Verschiebung der Sulfogruppe 1 ein und es bilden sich die Säuren

β-Naphtylamin-3-5-7-trisulfosäure, die sich einheitlich besser nach dem D. R.-P. Nr. 90849, S. 554, aus β-Naphtylamin-5-monosulfosäure erhalten lässt, ferner

β-Naphtylamin-3-6-7-trisulfosäure, und aus dieser

β-Naphtylamin-1-3-6-7-tetrasulfosäure, vergl. darüber D. R.-P. Nr. 81762, S. 433. Die Bildung der beiden letzten Säuren bildet eine Ausnahme von der Armstrong'schen Regel, nach welcher beim Sulfuriren eine Sulfogruppe zu einer schon vorhandenen nicht in die Orthostellung treten soll. Die Säure 3-6-7 bildet ein in Wasser schwer, in Salzsäure und Kochsalz sehr schwer lösliches Natronsalz, $C_{10}H_4NH_2SO_3H(SO_3Na)_2 + 3 H_2O$, seidenglänzende, feine, verfilzte Nadeln, welches eine bequeme Trennung von der isomeren 3-5-7 ermöglicht. Das neutrale Barytsalz ist in heissem Wasser schwer löslich. Die Lösungen der Salze fluoresciren stark blau. Die Diazoverbindung bildet hellgelbe, ziemlich schwer lösliche Nädelchen, die sich mit R-Salz zu einem schwer löslichen, rothen Farbstoff combiniren.

Die Tetrasulfosäure 1-3-6-7 verliert bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren leicht die Sulfogruppe 1. Sie scheint nur neutrale Salze zu bilden, die in Lösung stark violettblau fluoresciren. Das Baryumsalz, $C_{10}H_3NH_2(SO_3)_4Ba_2 + 6 H_2O$, bildet in heissem Wasser schwer lösliche, wetzsteinförmige Kryställchen. Beide lassen sich auch aus den entsprechenden β-Naphtoltri- und -tetrasulfosäuren durch Erhitzen mit Ammoniak auf 190° erhalten. (Patentanmeldung F 7003 vom 17. August 1893, Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — versagt.)

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim weiteren Sulfuriren der beiden β-Naphtylamin-1-5- und -5-7-disulfosäuren, die aus β-Naphtylamin-5-monosulfosäure erhalten werden können. Bei Einwirkung von 3 bis 4 Thln. 40 proc. Anhydrids bei 100° tritt die dritte Sulfogruppe ebenfalls zunächst in die Stellung 1. Die leicht löslichen Salze der 1-5-7-Trisulfosäure fluoresciren violettblau, die Combination mit R-Salz ist leicht löslich, orangeroth; in der Natronschmelze entsteht 2-5-Amidonaphtol-1-7-disulfosäure, D. R.-P. Nr. 80878, S. 421. Bei weiterem Erhitzen auf 140 bis 160° tritt Umlagerung ein, es entsteht ausschliesslich

β-Naphtylamin-3-5-7-trisulfosäure, deren Salze grünblau fluoresciren. Das neutrale Natronsalz, $+ 5^1/_2 H_2O$ (nicht aussalzbar), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in radialen gelblichen Nädelchen.

Die Darstellung der Säure ist in dem nachstehenden D. R.-P. Nr. 90849 beschrieben.

Nr. 90849. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld.

Vom 24. November 1895 ab.

Wie in der Patentschrift Nr. 80878 gezeigt ist, erhält man beim Behandeln der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\alpha_3$- oder der β_1-Naphtylamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure oder endlich direct der β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen um 100° die β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure.

Es hat sich nun gezeigt, dass diese letztere Trisulfosäure bei wenig höherer Temperatur sich in der Schwefelsäure quantitativ in die in der Patentschrift Nr. 81762 beschriebene β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure umlagert. (Siehe auch Dressel und Kothe, Ber. 27, 1202.) Es wandert also in der schwefelsauren Lösung die in α_1-Stellung befindliche Sulfogruppe in die β_2-Stellung. Aehnliche Vorgänge sind vereinzelt schon früher bei Naphtylaminsulfosäuren beobachtet worden; so lagert sich, wie in der Patentschrift Nr. 81762 gezeigt ist, die β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_4$-trisulfosäure in rauchender Schwefelsäure um in zwei isomere Trisulfosäuren, die β_1-Naphtylamin-$\beta_2\beta_3\beta_4$-trisulfosäure und die β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure, deren Herstellung Gegenstand dieses Patentes ist, daneben entsteht noch eine Tetrasulfosäure, die β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$-tetrasulfosäure. War es hiernach nicht möglich, die β_1-Naphtylamin-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure einheitlich herzustellen, so steht jetzt ihrer technischen Verwendung nichts mehr im Wege, da die Umlagerung der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure in diese Säure, wie erwähnt, quantitativ und ohne Mitentstehung isomerer Säuren verläuft.

Beispiel: 10 kg β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure werden mit 30 bis 40 kg rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt ca. 12 Stunden lang auf 140 bis 160° (im Oel) erhitzt bezw. so lange, bis eine herausgenommene und auf Eis gegossene Probe nicht mehr die violette Fluorescenz der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure, sondern eine intensiv grünblaue zeigt, und bis ein anderer Theil der Probe, diazotirt mit R-Salz gekuppelt, nicht mehr einen orangefarbenen, sondern einen ebenfalls leicht löslichen rothen Farbstoff giebt. Die Sulfirungsmasse wird nun in üblicher Weise aufgearbeitet, gekalkt, mit Soda das Natronsalz dargestellt, eingedampft und die Säure als saures Natriumsalz zur Abscheidung gebracht. Dieselbe zeigt alle Eigenschaften der in der Patentschrift Nr. 81762 und in der Publication von Dressel und Kothe (Ber. 27, 1202) beschriebenen β-Naphtyl-

amin-$\beta_2 \alpha_3 \beta_4$-trisulfosäure; so giebt sie z. B. das aus verdünntem heissem Alkohol in schönen, radial gruppirten Nädelchen krystallisirende neutrale Natriumsalz.

An Stelle der rauchenden Schwefelsäure von 30 Proc. kann in obigem Beispiel auch stärkere oder schwächere Säure oder concentrirte Schwefelsäure Verwendung finden.

Naturgemäss lässt sich die Darstellung der β_1-Naphtylamin-$\alpha_1 \alpha_3 \beta_4$-trisulfosäure mit ihrer Umlagerung in die $\beta_2 \alpha_3 \beta_4$-Trisulfosäure zu einer einzigen zusammenhängenden Operation vereinigen.

Beim Verschmelzen mit Alkalien bei 170 bis 180° liefert die Säure eine neue Amidonaphtoldisulfosäure, aus der sich Farbstoffe von hohem technischem Werth erhalten lassen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β_1-Naphtylamin-$\beta_2 \alpha_3 \beta_4$-trisulfosäure oder deren Salzen, darin bestehend, dass man die β_1-Naphtylamin-$\alpha_1 \alpha_3 \beta_4$-trisulfosäure oder deren Salze durch Schwefelsäure umlagert.

α-Naphtol.

Vorkommen in kleiner Menge im Steinkohlentheer, aus dem es schwer in reinem Zustande isolirt werden kann (K. Schulze, Ann. **227**, 150). Von den bisher bekannten Bildungsweisen, aus Isophenylcrotonsäure durch Erhitzen (Fittig und H. Erdmann, Ann. **227**, 242), aus α-Naphtylamin und aus α-Naphtalinsulfosäure durch Alkalien bei höherer Temperatur (Eller, Ann. **152**, 275), beanspruchen nur die beiden letzteren technisches Interesse. Dargestellt wird es meist durch Erhitzen von α-naphtalinmonosulfosaurem Natron mit wenig mehr als der berechneten Menge Aetznatron auf ca. 300°, Ausfällen der gelösten Schmelze mit Mineralsäuren oder Kohlensäure und trockene Destillation zweckmässig unter vermindertem Druck. Da die hierfür verwandte α-Naphtalinsulfosäure gewöhnlich kleine Mengen β-Säure enthält, zeigt auch das auf diesem Wege gewonnene Handelsproduct meist einen Gehalt von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. β-Naphtol. Frei von diesem lässt es sich nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 74879, S. 328, durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Wasser auf ca. 200° erhalten.

Schmelzpunkt 96°, Siedepunkt 280°, bei welcher Temperatur sich bereits unter Wasserabspaltung etwas α-Naphtylenoxyd bildet, monokline glänzende Nadeln, schwierig löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In wässeriger Lösung erzeugt Chlorkalk eine intensiv dunkelviolette Färbung, Eisenchlorid zuerst eine weisse Färbung von Dinaphtol, die bei weiterem Zusatz violett wird und zum colorimetrischen quantitativen Nachweis kleiner Mengen benutzt werden kann (siehe β-Naphtol). Alkalische Permanganatlösung oxydirt zu α-Phenylglyoxyl-o-carbon-

säure neben anderen Producten (R. Henriques, Ber. 21, 1608). Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht das Tetrahydro-α-naphtol. Mit Pikrinsäure entsteht ein in kaltem Wasser kaum lösliches, in schönen rothen Nadeln krystallisirendes Additionsproduct gleicher Molecüle, das zur quantitativen Bestimmung des α-Naphtols vorgeschlagen wurde.

Von ätherartigen Derivaten des Naphtols besitzen folgende technisches Interesse:

Methyl- resp. Aethyl-α-naphtol, $C_{10}H_7OCH_3(C_2H_5)$, flüssig, Siedepunkt 258° und 272°; abweichend von den Alkyläthern der meisten aromatischen Phenole bilden sie sich leicht durch mehrstündiges Kochen gleicher Theile Naphtol und Alkohol mit 0,4 Thln. concentrirter Schwefelsäure (Henriques, Ann. 244, 72) und werden (wie Säureäther), auch entsprechend leichter verseift.

α-Naphtol-carbonat, $(C_{10}H_7O)_2CO$. Ueber Darstellung, durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine alkalische Naphtollösung, und Eigenschaften vergl. D. R.-P. Nr. 80889, S. 426.

Vom α-Naphtol unterscheiden sich dessen Aether namentlich in ihrem Verhalten bei der Sulfurirung. Bei vorsichtiger Einwirkung von Schwefelsäure entstehen zunächst Para- (keine Ortho-)derivate, die durch Verseifen in 1-4-Naphtolmonosulfosäure übergeführt werden können (Heermann, Journ. pr. Chem. 49, 130. Reverdin, Ber. 27, 3460. D. R.-P. Nr. 80889, S. 426).

Bei der Einwirkung von Eisessig und Chlorzink bei 140° bildet sich o-Oxyacetonaphton, das zuerst von Witt (Ber. 21, 322) beim Behandeln von α-Naphtol mit Eisessig und Schwefelsäure beobachtet, von P. Friedlaender (Ber. 28, 1946) näher untersucht wurde.

Die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf α-Naphtol führt bei höherer Temperatur und Anwendung wasserentziehender Mittel zum α-Naphtylamin resp. dessen Derivaten (vergl. D. R.-P. Nr. 14612, S. 89). Die Reaction, die bedeutend schwieriger verläuft als beim β-Naphtol, wird technisch zur Darstellung von Phenyl- und Tolyl-α-naphtylamin benutzt (vergl. S. 521).

Die Nitro- und Nitrosoderivate des α-Naphtols (Martiusgelb, Naphtolgelb S, Gambin) sind auf S. 36 ff. und 71 behandelt.

α-Naphtolsulfosäuren.

Bildungsweisen. Die technische Darstellung dieser für die Azofarbenfabrikation überaus wichtigen Verbindungen erfolgt gegenwärtig nach folgenden Methoden, die auch hier zum Theil mit einander combinirt werden können:

1. Sulfuriren von α-Naphtol oder Naphtoläthern,
2. Ueberführung von α-Naphtylaminsulfosäuren } in Naphtolsulfosäuren.
3. „ „ α-Chlornaphtalinsulfosäuren } in Naphtolsulfosäuren.
4. „ „ Naphtalinpolysulfosäuren } in Naphtolsulfosäuren.

Hierzu kommen noch einige Darstellungsweisen, die sich vorzugsweise für die Reingewinnung kleinerer Mengen im Laboratorium eignen, wie die Ueberführung von α-Naphtolcarbonsäuren in Naphtolsulfosäuren durch Abspaltung von Kohlensäure und die Elimination von Sulfogruppen aus α-Naphtolpolysulfosäuren mittelst Natriumamalgam oder Mineralsäuren.

1. Die Sulfurirung des α-Naphtols verläuft wesentlich leichter als die des α-Naphtylamins (geringere Concentration der Schwefelsäure, niedrigere Temperatur), mit der sie im Uebrigen hinsichtlich der Stellung der eintretenden Sulfogruppen eine gewisse Analogie zeigt.

Bei Einwirkung von 1 bis 2 Thln. Schwefelsäure 66° B. bei 50 bis 60° findet Sulfurirung in den Stellungen 2 und 4 statt unter Bildung von α-Naphtol-2- und -4-monosulfosäure und α-Naphtol-2-4-disulfosäure. Die Sulfurirung vollzieht sich so leicht, dass die genannten Monosulfosäuren nur dann frei von Disulfosäure erhalten werden, wenn man durch Verringerung der Sulfurirungsdauer einen Theil des α-Naphtols unangegriffen lässt. Eine Trennung der einzelnen Säuren ist technisch kaum ausführbar; sie dienen als Gemenge ausschliesslich zur Darstellung von α-Dinitro-α-naphtol (Martiusgelb, vergl. S. 37), da sowohl die Sulfogruppe 2 wie 4 bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure sehr leicht durch die Nitrogruppe ersetzt werden.

Steigert man die Concentration der Schwefelsäure durch Anwendung von Anhydrid, so tritt eine dritte Sulfogruppe in die Stellung 7 unter Bildung von α-Naphtol-2-4-7-trisulfosäure (vermuthlich entstehen hierbei auch kleine Mengen 2-4-6-Trisulfosäure). Qualitativ dasselbe Resultat wird erreicht, wenn man an Stelle der Concentration der Schwefelsäure die Einwirkungsdauer oder die Temperatur steigert, doch treten hierbei Nebenreactionen ein, die je nach den Versuchsbedingungen das Endergebniss sehr wesentlich beeinflussen. Die während der Sulfurirung sich verdünnende Schwefelsäure wirkt (wie beim α-Naphtylamin, vergl. S. 524) auf bereits gebildete Sulfosäuren hydrolytisch entsulfurirend ein und zwar hauptsächlich auf die Sulfogruppen 2 und 4, kaum dagegen auf (6 und) 7; letztere reichern sich daher in dem Sulfurirungsgemisch allmählich an, und es können folgende Säuren gleichzeitig oder nach einander auftreten: α-Naphtol-2-, 4- und 7-monosulfosäure, α-Naphtol-2-4-, 2-7-, 4-7-disulfosäure, α-Naphtol-2-4-7-trisulfosäure, wobei die in untergeordneter Menge auftretenden 6-Sulfoderivate nicht berücksichtigt sind. Eine angenäherte quantitative Bestimmung derselben versuchte Bender, Ber. **22**, 996, auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen salpetrige Säure, Salpetersäure und Diazoverbindungen.

Von diesen Säuren geben α-Naphtol-2- und 7-monosulfosäure, -2-7-disulfosäure säureunechte unbrauchbare (Para-) Azofarbstoffe, 2-4-Disulfosäure und 2-4-7-Trisulfosäure überhaupt keine, die Säuren 1-4 und 1-4-7, welche sich mit Diazoverbindungen zu säurebeständigen

(Ortho-) Azofarbstoffen vereinigen, lassen sich aber aus der Sulfurirungsmasse technisch nicht in genügender Ausbeute oder Reinheit isoliren, so dass die auf diesem Wege sich bildenden α-Naphtolsulfosäuren für die Azofarbenfabrikation ohne Werth sind.

Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure gehen sie sämmtlich in Dinitro-α-naphtol (Martiusgelb) oder Dinitro-α-naphtolsulfosäure (Naphtolgelb S) über (vergl. S. 40).

Aehnlich dem α-Naphtol verhalten sich beim Sulfuriren auch auf anderem Wege dargestellte α-Naphtolsulfosäuren; die neu eintretende Sulfogruppe nimmt (wenn möglich) die Stellung 2 (oder 4) ein; so entsteht aus α-Naphtol-5-monosulfosäure α-Naphtol-2-5-disulfosäure, aus α-Naphtol-8-monosulfosäure α-Naphtol-2-4-8-trisulfosäure. Niemals tritt bei directem Sulfuriren nach den bisherigen Erfahrungen die Sulfogruppe zum Hydroxyl 1 in die Stellungen 3, 5 oder 8.

Nahezu die gleiche Gesetzmässigkeit findet auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Naphtoläther statt mit dem technisch wichtigen Unterschied, dass die zunächst eintretende Sulfogruppe hier, wie es scheint, ausschliesslich die Stellung 4 einnimmt. Es entstehen zunächst Naphtoläther-4-monosulfosäuren, bei weiterer Einwirkung (neben wenig 4-6-) 4-7-Disulfosäuren, aus denen sich dann durch Verseifung die entsprechenden Naphtol-4- und 4-7-sulfosäuren rein darstellen lassen.

α-Naphtolsulfosäuren der Stellung 3, 5 oder 8 können nach Obigem aus Naphtol direct nicht erhalten werden. Zu ihrer Darstellung sind die indirecten Methoden 2, 3 und 4 anwendbar, und zwar benutzt hierfür die Technik in der Mehrzahl der Fälle die zweite, bei welcher α-Naphtylaminsulfosäuren als Ausgangsmaterial dienen.

Die Umwandlung derselben in die entsprechenden α-Naphtolsulfosäuren kann nach zwei verschiedenen Methoden vorgenommen werden. Die Naphtylaminsulfosäure wird mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Säure kalt diazotirt, die Diazosäure mit Wasser oder verdünnter Säure bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung gekocht; die entstandene Naphtolsulfosäure bleibt in wässeriger Lösung und wird meist ohne vorherige Isolirung auf Azofarbstoffe weiter verarbeitet.

Das Verfahren besitzt zwei Uebelstände; die Diazotirung der Naphtylaminsulfosäuren verläuft durchgängig glatt und quantitativ, bei der Zersetzung der Diazosäuren mit Wasser dagegen tritt sehr häufig in Folge von Nebenreactionen Farbstoffbildung ein, die eingeschränkt werden kann, wenn man die Zersetzung durch Kochen mit ca. 5 bis 10 proc. verdünnter Schwefelsäure vornimmt, letztere bewirkt aber bisweilen eine partielle Zersetzung der entstehenden Sulfosäure durch Abspaltung einer α-Sulfogruppe (z. B. bei der Darstellung von α-Naphtol-4-sulfosäure aus Naphthionsäure).

Nach neueren Untersuchungen erzielt man dasselbe Resultat glatter und billiger dadurch, dass man die betr. α-Naphtylaminsulfo-

säure (oder deren Salze) mit Wasser (oder in einigen Fällen, namentlich bei Naphthionsäure, mit verdünnter Natronlauge) auf höhere Temperatur unter Druck erhitzt, wobei die Amidogruppe unter Abspaltung von Ammoniak in Hydroxyl übergeht. Auf diesem Wege lassen sich ausser der schon erwähnten α-Naphtol-monosulfosäure technisch namentlich die sog. ε-Säure (α-Naphtol-3-8-disulfosäure) und die α-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure darstellen.

Aus Naphtalinpolysulfosäuren lassen sich α-Naphtolsulfosäuren durch Erhitzen mit starker Natronlauge auf höhere Temperatur erhalten; hierbei wird zunächst eine α-Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt. So entsteht aus Naphtalin 1-6- und 1-5-disulfosäure bei vorsichtiger Einwirkung zunächst α-Naphtol-6- resp. 5-monosulfosäure, aus Naphtalin 1-3-5-7-tetrasulfosäure α-Naphtol-3-5-7-trisulfosäure. Das Verfahren findet technische Verwendung namentlich für die Darstellung von α-Naphtol-3-6-disulfosäure aus Naphtalin-1-3-6-trisulfosäure nach D. R.-P. Nr. 38281, S. 129.

Die gleiche Reaction führt von den α-Chlornaphtalinsulfosäuren, die durch directe Sulfurirung von α-Chlornaphtalin erhalten werden können, zu den entsprechenden α-Naphtolsulfosäuren. Der Austausch von Cl (wie auch von SO_3H) scheint um so leichter vor sich zu gehen, je mehr Sulfogruppen das Molecül enthält (vergl. D. R.-P. Nr. 74744, S. 323, Nr. 77446, S. 361, Nr. 77996, S. 373), doch bietet diese Methode, nach der namentlich α-Naphtol-4-mono- und -4-7-disulfosäure gewonnen werden kann, nur unter bestimmten Bedingungen praktische Vorzüge.

Eigenschaften und Verwendung. Sämmtliche α-Naphtolsulfosäuren sind in Wasser leicht löslich und geben auch durchgängig leicht lösliche Metallsalze, so dass ihre Reindarstellung, sofern sie sich nicht nach einer einheitlich verlaufenden Reaction bilden, und ihre Charakterisirung häufig nicht leicht ist. Ihre Natriumsalze sind fast stets auch in Kochsalzlösungen löslich und lassen sich häufig nur aus sehr concentrirten Lösungen partiell aussalzen, überdies wird die Löslichkeit durch Verunreinigungen stark vergrössert, die Krystallisationsfähigkeit herabgedrückt. Zur Isolirung und Reinigung im Kleinen eignen sich häufig die Zinksalze, die an sich durchgängig sehr leicht löslich, durch sehr concentrirte Chlorzinklösung in fester Form abgeschieden werden. Technisch werden die Säuren nicht weiter gereinigt und vielfach in der Reactionslösung weiter verarbeitet. Wenig verschieden ist ferner bei allen α-Naphtolsulfosäuren die schwache blaue bis grüne Fluorescenz ihrer alkalischen Lösung, sowie die violettblaue bis grünblaue Färbung, welche sie sämmtlich mit wenig Eisenchlorid in schwach saurer Lösung geben. Grössere und technisch ausserordentlich wichtige Unterschiede ergeben sich dagegen aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Diazoverbindungen,

resp. in den Reactionen der hierbei entstehenden Nitrosonaphtolsulfosäuren und Naphtolsulfo-azofarbstoffe.

Die Nitrosogruppe resp. der Diazorest tritt hierbei entweder in die Orthostellung 2 oder in die Parastellung 4 zur Hydroxylgruppe 1. Im ersten Falle geben die Nitrosoderivate mit Eisensalzen eine intensive grüne Färbung (vergl. Naphtolgrün, S. 80), die Azofarbstoffe zeigen in schwach alkalischer, wie in saurer Lösung die gleiche Nuance, sie sind säureecht; bei der Reduction entstehen aus beiden identische 2-Amido-α-naphtolsulfosäuren, die sich in alkalischer Lösung an der Luft, z. B. auf Filtrirpapier, schnell und intensiv blau färben.

Im zweiten Falle bleiben diese Reactionen aus, die entstehenden Azofarbstoffe zeigen in schwach saurer und alkalischer Lösung eine stark abweichende Nuance (gelbbraun bis blauroth), sie sind säureunecht.

Für die Bildung von Ortho- oder Paraderivaten gelten folgende Gesetzmässigkeiten:

Orthoazofarbstoffe resp. Orthonitrosoverbindungen entstehen aus α-Naphtolsulfosäuren (mit unbesetzter Orthostellung 2), wenn sich eine Sulfogruppe in der Stellung 4, 3 oder 5 befindet (in 3 oder 5 übt die Sulfogruppe einen räumlich schützenden Einfluss auf das Wasserstoffatom 4 aus), anderenfalls entstehen Paraazofarbstoffe und Paranitrososäuren.

Befinden sich deshalb zwei Sulfogruppen in 2 und 4 resp. 2 und 5, wie z. B. in der α-Naphtol-2-4- und 2-5-disulfosäure oder 2-4-7-trisulfosäure, so reagiren Diazoverbindungen oder salpetrige Säure überhaupt nicht.

Nur die α-Naphtolsulfosäuren der ersten Kategorie, welche eine Sulfogruppe in 3, 4 oder 5 enthalten, werden als solche zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet; die wichtigsten derselben sind die α-Naphtol-4-monosulfosäure (Nevile-Winther) und die α-Naphtol-3-8-disulfosäure ε. Eine Anzahl anderer dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dioxy-, Amidooxy- oder Diamidonaphtalinsulfosäuren.

In letzterer Hinsicht zeigen die Naphtol-3-sulfosäuren ein von den isomeren abweichendes Verhalten. Beim Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak auf ca. 200° gehen sie in 1-3-Naphtylendiaminderivate über, indem die Sulfogruppe 3 durch NH_2 ersetzt wird. Dieser Ersatz erfolgt auffallend leicht, anscheinend leichter als der des Naphtolhydroxyls, so dass zunächst 1-Oxy-3-Amidonaphtalinverbindungen entstehen, die erst bei weiterer Einwirkung in 1-3-Diamidoderivate übergehen. In analoger Weise führt Erhitzen mit Anilin, Toluidin etc. zu Diphenyl- etc. naphtylendiaminen (vergl. hierüber D. R.-P. Nr. 77 866, S. 370).

Sulfogruppen in anderer Stellung zeigen diese leichte Ersetzbarkeit nicht.

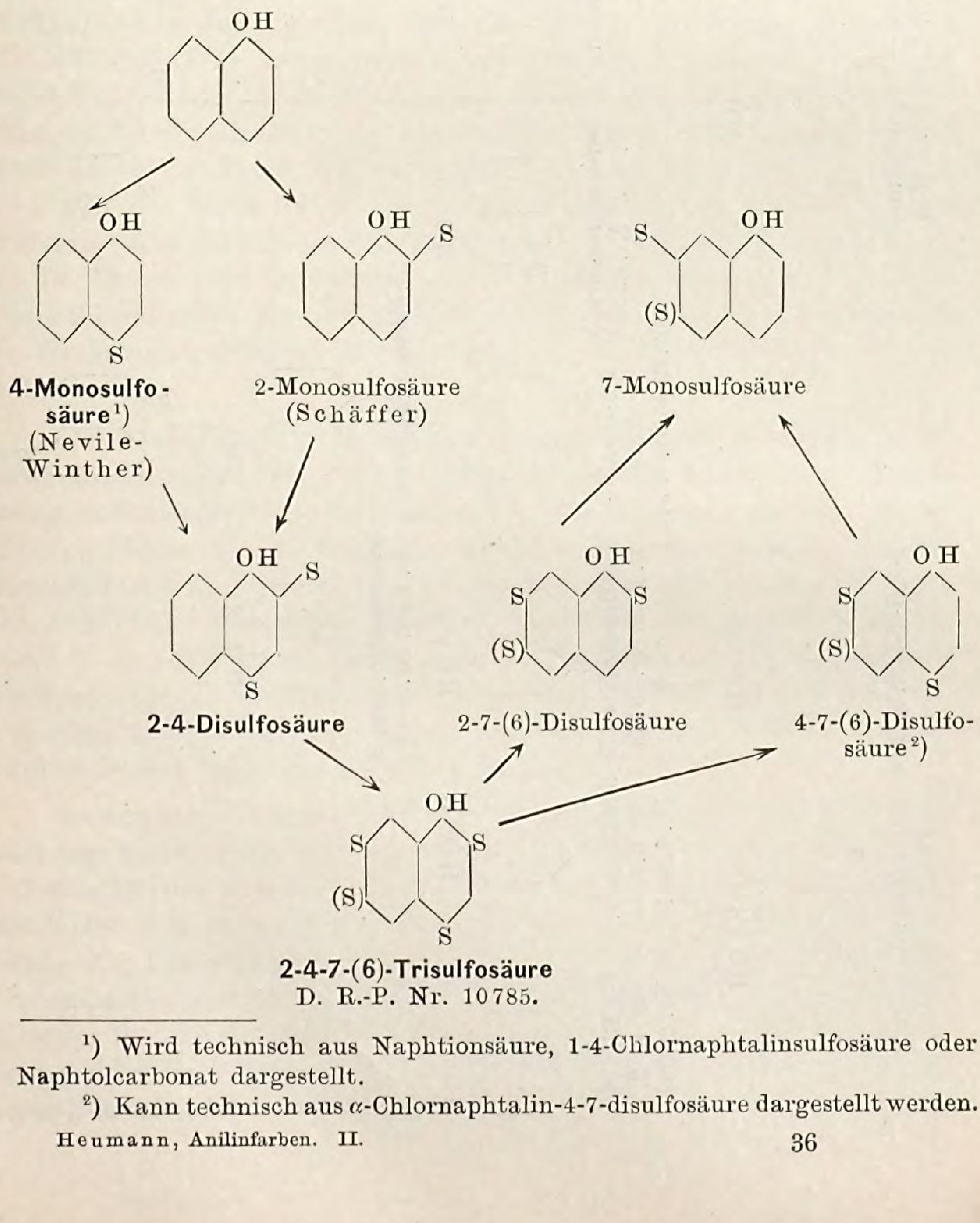
Typisch für diese Säuren ist auch ihr Zerfall in o-Toluylsäure-

derivate beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien auf höhere Temperatur, wobei intermediär 1-3-Dioxynaphtalinderivate entstehen (vergl. D. R.-P. Nr. 79028, S. 388).

Abweichend von allen Isomeren besitzen dann ferner die α-Naphtol-8-(peri-)sulfosäuren die Fähigkeit, innere Anhydride, sogenannte Naphtosultone von der Formel $C_{10}H_6 \genfrac{}{}{0pt}{}{1 . O}{8 . SO_2} >$ zu bilden.

Derartige Verbindungen entstehen stets bei nicht zu energischer Zersetzung der entsprechenden diazotirten Naphtylamin-8-sulfoderivate mit Wasser oder verdünnten Säuren, lassen sich aber in einigen Fällen auch aus den Naphtolsulfosäuren durch Einwirkung wasserentziehender Mittel darstellen.

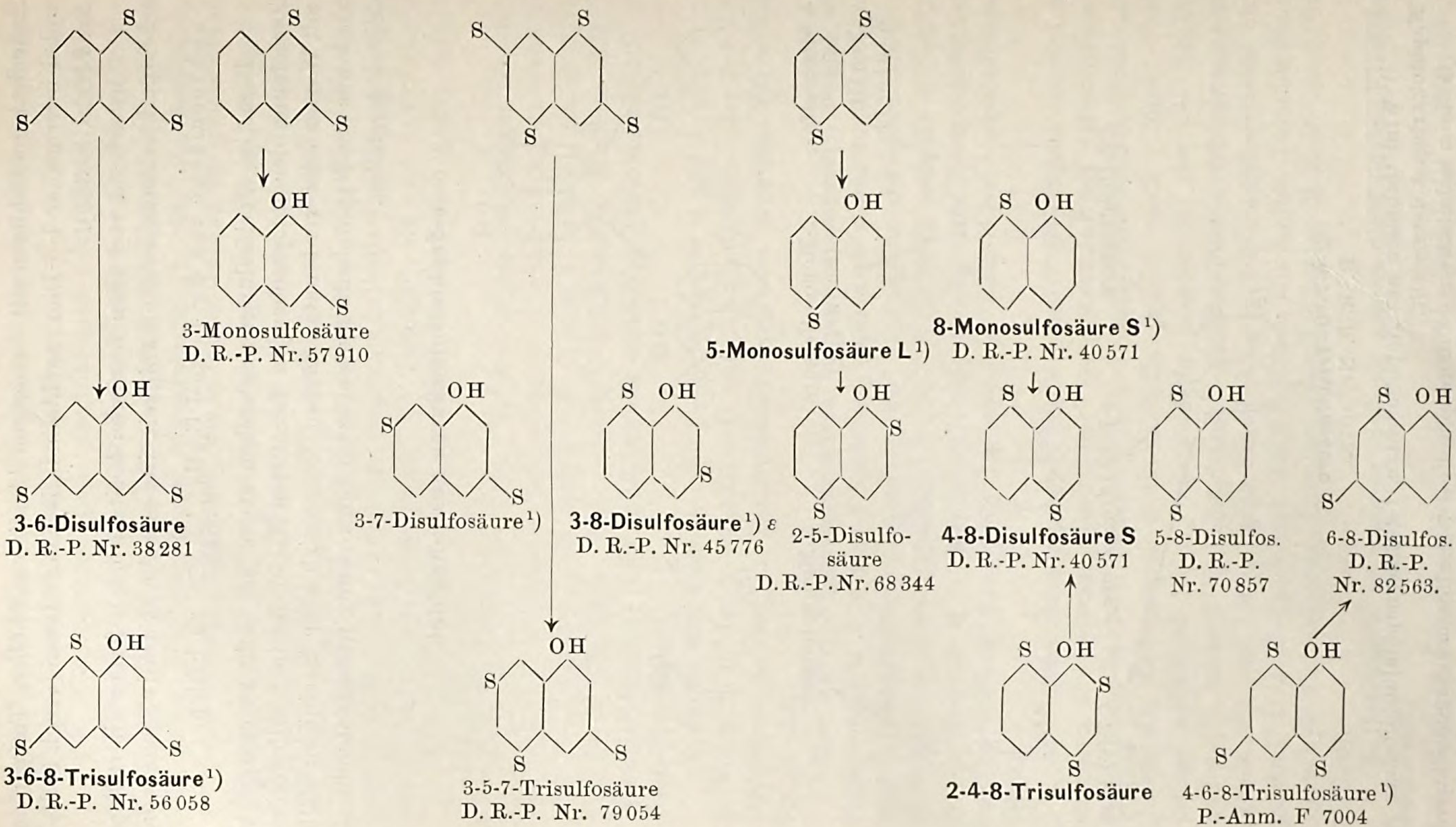
α-Naphtolsulfosäuren aus α-Naphtol.



[1]) Wird technisch aus Naphtionsäure, 1-4-Chlornaphtalinsulfosäure oder Naphtolcarbonat dargestellt.

[2]) Kann technisch aus α-Chlornaphtalin-4-7-disulfosäure dargestellt werden.

α-Naphtolsulfosäuren aus α-Naphtylamin- und Naphtalinsulfosäuren.



[1]) Aus den entsprechenden α-Naphtylaminsulfosäuren mittelst der Diazoreaction oder durch Erhitzen mit Wasser erhalten.

Sie gehen durch Behandeln mit Wasser oder kohlensauren Alkalien langsam, durch Aetzalkalien schnell unter Wasseraufnahme in 1-8-Naphtolsulfosäuren über, und werden durch Ammoniak in Naphtolsulfamidderivate, $C_{10}H_6{}^{OH}_{SO_2NH_2}$, verwandelt. Zum Unterschied von den Naphtolsulfosäuren vereinigen sich die Naphtosultonderivate nicht mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen. Ihre hierdurch leicht constatirbare Bildung ist ein sicheres Kriterium für die Anwesenheit einer 8-Sulfogruppe in α-Naphtylamin- bezw. α-Naphtolsulfosäuren.

α-Naphtol-2-monosulfosäure (Schäffer). Die Bildung dieser Säure beim Sulfuriren von α-Naphtol mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde zuerst von Schäffer (Ann. 152, 293; Ber. 2, 93) beobachtet, der Verlauf der Sulfurirung eingehender von Conrad und Fischer (Ann. 273, 109), Bender (Ber. 22, 999) und Friedländer und Taussig (Ber. 30, 1456) untersucht. Danach ist die von Schäffer angegebene Schwefelsäuremenge für eine vortheilhafte Darstellung der Säure zu gross (es entstehen bereits beträchtliche Mengen 2-4-Disulfosäure), man verwendet zweckmässig nur das gleiche Gewicht, erhitzt kurze Zeit auf 60 bis 70°, verdünnt mit wenig Wasser und fällt die Säure durch Zusatz von Kochsalz oder Chlorkalium als Natrium- oder Kaliumsalz ($C_{10}H_6OHSO_3K + \frac{1}{2}H_2O$). Die freie Säure ist in Wasser sehr leicht, in starker Salzsäure schwer löslich, wenig Eisenchlorid färbt die Lösung blauviolett. Die Salze sind durchgängig in Wasser und Alkohol schwerer löslich, als die der isomeren Monosulfosäuren.

Die Säure, die sich auch aus der entsprechenden α-Naphtylaminsulfosäure erhalten lässt (Cleve, Ber. 24, 3476), bildet neben gleichzeitig entstehender 1-4-Monosulfosäure das erste und alleinige Sulfurirungsproduct des α-Naphtols. Die Angaben über Bildung anderer Monosulfosäuren hierbei (H. Baum, Patentanmeldung B 4197 vom 30. Juli 1883, Mon. scient. 1883, 1122; Claus und Oehler, Ber. 15, 312; Claus und Knyrim, Ber. 18, 1824) beruhen auf irrthümlichen Beobachtungen. Die Säure giebt säureunechte Azofarbstoffe; sie wird technisch nicht isolirt, dagegen in Mischung mit 4-Mono- und 2-4-Disulfosäure auf Martiusgelb verarbeitet (vergl. S. 36).

α-Naphtol-3-monosulfosäure. Eine eventuel technische Darstellung dieser Säure aus γ-Amidonaphtolsulfosäure resp. Naphtalin-1-3-disulfosäure ist in D. R.-P. Nr. 57910, S. 500 ausführlich beschrieben. Sie bildet sich ferner aus α-Naphtylamin-3-monosulfosäure durch Zersetzen der Diazoverbindung, sowie durch vorsichtige Einwirkung von Natriumamalgam auf α-Naphtol-3-8-disulfosäure ε (Friedländer und Lucht, Ber. 26, 3031; Friedländer und Taussig, Ber. 30, 1456). Dagegen ist die Angabe des D. R.-P. Nr. 64979, S. 228, wonach α-Naphtylamin-3-mono- oder 3-8-disulfosäure durch Erhitzen mit Wasser auf 180°

in Naphtolmonosulfosäure übergehen soll, nicht richtig; erstere bleibt hierbei unverändert, letztere liefert Naphtol-3-8-disulfosäure.

In Folge ihrer umständlichen Darstellungsweise findet die Säure vorläufig keine technische Verwendung, obwohl die von ihr abgeleiteten (säureechten) Azofarbstoffe sich durch eine sehr reine, im Vergleich zu den isomeren etwas blaustichigere Nuance auszeichnen. Das Gleiche gilt von den typischen Reactionen, die sie als 1-3-Naphtalinderivat zeigt: Bildung von 1-3-Naphtylendiamin beim Erhitzen mit Ammoniak, D. R.-P. Nr. 90905, von Diphenyl-1-3-naphtylendiamin beim Erhitzen mit Anilin, D. R.-P. Nr. 77866, S. 370, von o-Toluylsäure beim Erhitzen mit Natronlauge auf höhere Temperatur, D. R.-P. Nr. 79028, S. 388.

α-Naphtol-4-monosulfosäure. Die Bildung dieser technisch wichtigsten aller Naphtolsulfosäuren durch Zersetzung diazotirter Naphthionsäure wurde zuerst von Nevile und Winther (Ber. 13, 1949) und Cleve (Bull. 1876, 241) beschrieben, nach welchem Verfahren die Säure auch längere Zeit technisch fabricirt wurde. Die Zersetzung der Diazonaphtalinsulfosäure beim Kochen mit Wasser erfolgt wegen gleichzeitiger Bildung eines rothen Farbstoffes nicht quantitativ, beim Kochen mit 10proc. Schwefelsäure entsteht bereits etwas α-Naphtol. Vortheilhafter ist deshalb die Darstellung der Säure aus Naphthionsäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 46307, S. 164, durch Erhitzen mit Natronlauge auf 240 bis 260°. Auch diese Reaction verläuft nicht glatt. Quantitativ entsteht die Säure dagegen nach einer Beobachtung von Reverdin (Ber. 27, 3460) aus α-Naphtolcarbonat, wenn dasselbe bei 10 bis 20° mit der dreifachen Menge Schwefelsäuremonohydrat sulfurirt und aus der Carbonatdisulfosäure nach dem Eingiessen in Wasser durch Erwärmen Kohlensäure abgespalten wird. Vergl. hierüber die ausführlichen Angaben des D. R.-P. Nr. 80889, S. 426.

An Stelle von Naphtolcarbonat lässt sich auch Naphtoläthyläther verwenden und die beim Sulfuriren entstehende Naphtoläther-4-sulfosäure durch Erhitzen mit Natronlauge verseifen. (D. R.-P. Nr. 88843, S. 477.)

Endlich lässt sie sich technisch durch Erhitzen von 1-4-Chlornaphtalinsulfosäure mit 25 proc. Natronlauge auf 200 bis 220° gewinnen (D. R.-P. Nr. 77446, S. 361) und diese Darstellungsmethode kann unter gewissen Conjuncturen (bei niedrigen Chlorpreisen) sogar die vortheilhafteste sein.

Einige andere Bildungsweisen besitzen vorläufig kein technisches Interesse. So entsteht die Säure beim Erhitzen der aus α-Naphtol-2-carbonsäure quantitativ darstellbaren 1-Oxy-2-naphtoë-4-sulfosäure, und neben 2-Monosulfosäure beim Sulfuriren von α-Naphtol unter verschiedenen Bedingungen, namentlich in der Kälte. Eine scharfe Trennung der beiden Säuren, die in D. R.-P. Nr. 26012 durch Behandeln ihrer Natronsalze mit Alkohol angestrebt wird, ist indessen kaum ausführbar, da auch das Natriumsalz der 2-Sulfosäure nicht unerheblich darin

löslich ist. (Nach dieser Vorschrift soll α-Naphtol in eine nicht näher angegebene Menge „ganz kalt gehaltener, schwach rauchender oder doch aus reinem Monohydrat bestehender Schwefelsäure eingetragen" und die in üblicher Weise dargestellten Natriumsalze mit Alkohol extrahirt werden, welcher das Salz der Schäffer'schen Säure zurücklässt.)

Die freie Säure bildet durchsichtige in Wasser sehr leicht lösliche Tafeln, deren Lösung durch Eisenchlorid unbeständig blau, beim Erwärmen roth gefärbt wird. Oxydationsmittel erzeugen α-Naphtochinon. Das Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und lässt sich aus concentrirter Lösung aussalzen. Das Zinksalz $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Zn + 8H_2O$, leicht löslich in Wasser, schwer in concentrirter Chlorzinklösung, bildet grosse compacte Prismen (Friedländer und Taussig, Ber. 30, 1456). Das basische Bleisalz ist in Wasser unlöslich. Salpetrige Säure liefert eine gut krystallisirende o-Nitrosoverbindung (Witt und Kaufmann, Ber. 24, 3160). Mit Diazoverbindungen entstehen Orthoazofarbstoffe von sehr reiner Nuance.

α-Naphtol-5-monosulfosäure (L). Von den drei für diese wenig verwandte Säure bekannten Bildungsweisen: Erhitzen von 1-5-Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron (D. R.-P. Nr. 41934, S. 139), von 1-5-Chlornaphtalinsulfosäure mit 8 proc. Natronlauge auf 240 bis 250° (D. R.-P. Nr. 77446, S. 361) und Verkochen von diazotirter α-Naphtylamin-5-monosulfosäure kommt technisch namentlich die letzte in Betracht. Die freie Säure und die bisher beschriebenen sehr leicht löslichen Salze, die durch wenig Eisenchlorid rothviolett gefärbt werden (Erdmann, Ann. 247, 343; Friedländer und Taussig, Ber. 30, 1456), ähneln sehr denen der 1-4-Verbindung. Die (säureechten) Azoderivate sind in der Nuance nicht ganz so rein und etwas blaustichiger.

α-Naphtol-6- und 7-monosulfosäuren finden, da sie säureunechte Azo- (und verhältnissmässig leicht auch Disazo-)farbstoffe liefern, keine Verwendung in der Farbenindustrie. Sie lassen sich (vorwiegend das 7. Derivat) leicht durch Hydrolyse (Kochen mit starker Salzsäure) der beim längeren Sulfuriren von α-Naphtol entstehenden 2-7-, 4-7-Disulfosäuren resp. der 2-4-7-Trisulfosäure darstellen (Liebmann und Studer, Patentanmeldung L. 4327 vom 6. Juli 1887), sind aber sehr unvollständig beschrieben (Erdmann, Ann. 247, 304; Friedländer und Taussig, Ber. 30, 1465).

α-Naphtol-8-monosulfosäure (S). Die Isolirung dieser Säure in ganz reinem Zustande gelingt leicht nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 40571, S. 47, durch Verkochen diazotirter α-Naphtylamin-8-monosulfosäure S, wobei sie sich in Form ihres in Wasser fast unlöslichen inneren Anhydrids, des Naphtosultons $C_{10}H_6{<}^{O}_{SO_2}{>}$ abscheidet, während etwa vorhandene isomere Naphtolsulfosäuren (1-5) in Lösung bleiben. Das von C. Mensching entdeckte Naphtosulton krystallisirt aus Benzol in glasglänzenden Prismen, die bei 154° schmelzen und

etwas über 360° unter geringer Zersetzung destilliren (Erdmann, Ann. 247, 345, Schultz, Ber. 20, 3162). Von Alkalien und Ammoniumalkalicarbonaten wird es in der Kälte sehr langsam, schneller beim Kochen oder beim Erhitzen unter Druck in α-Naphtol-8-monosulfosäure übergeführt, die man auch direct aus α-Naphtylaminsulfosäure durch Erhitzen mit Wasser auf 200° nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 74644 S. 316, erhalten kann. Die freie Säure (strahlig krystallinische Masse) ist in Wasser sehr leicht löslich und giebt mit wenig Eisenchlorid in Lösung eine intensiv grüne, schnell in Gelb und Roth umschlagende Färbung. Durch Erhitzen kann sie nicht in ihr Anhydrid übergeführt werden. Das basische Natronsalz, $C_{10}H_6ONaSO_3Na + 1^1/_2 H_2O$, bildet in Natronlauge schwer lösliche Nädelchen. Die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich. Beim Schmelzen mit Aetznatron wird 1-8-Dioxynaphtalin gebildet.

Von technischem Interesse ist die Säure (resp. ihr Sulton) wegen ihrer leichten Ueberführbarkeit in α-Naphtol-4-8-di- resp. 2-4-8-trisulfosäure S, welche das Ausgangsmaterial zur Darstellung der 1-8-Dioxynaphtalinmono- und -disulfosäure S bilden.

α-Naphtol-2-5-disulfosäure. Die Bildung dieser Säure wird kurz erwähnt in D. R.-P. Nr. 68344, etwas ausführlicher in dem Zusatz zum französischen Patent Nr. 200520 der Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer & Co. vom 8. März 1890, welches vorschreibt, α-Naphtol-5-monosulfosäure mit 3 Thln. 20proc. Anhydrids auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis keine Zunahme der Fluorescenz mehr zu bemerken ist. Das Natronsalz der Säure bildet prismatische Krystalle, salpetrige Säure giebt keine Nitrosoverbindung, Salpetersäure eine Mononitronaphtolmonosulfosäure; beim Schmelzen mit Aetznatron erhält man die 1-5-Dioxynaphtalin-2-monosulfosäure (C). Die Säure findet keine technische Verwendung.

α-Naphtol-2-7-disulfosäure. Die Eigenschaften der reinen Säure, die fast stets in Mischung mit isomeren erhalten wird, sind sehr ungenügend bekannt. Sie ist in dem Sulfurirungsgemisch enthalten, das bei längerer Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α-Naphtol entsteht und kann auch aus den durch (vergl. D. R.-P. Nr. 74744, S. 324) Sulfuriren von α-Chlornaphtalin bei 180° darstellbaren schwer trennbaren Chlornaphtalindisulfosäuren erhalten werden. Endlich entsteht sie durch Behandeln der α-Naphtol-2-4-7-trisulfosäure mit Natriumamalgam (Friedländer und Lucht, Ber. 26, 3031). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt, ein saures Natronsalz wird aus concentrirter Lösung allmählich in feinen Nadeln durch Kochsalz abgeschieden. Ihre Azoderivate sind säureunecht.

Die Säure ist von technischem Interesse, in sofern sie beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure (glatter ihr p-Nitrosoderivat [Bender, Ber. 22, 999]) in Naphtolgelb S übergeht. Sie wird für

diesen Zweck niemals isolirt, sondern in Mischung mit anderen, bei der directen Sulfurirung von α-Naphtol entstehenden Säuren (vergl. Tabelle S. 562) verarbeitet.

α-Napthol-3-6-disulfosäure. Die bequemste Darstellungsmethode dieser Säure, welche seit einiger Zeit namentlich als Ausgangsproduct für 1-3-Naphtylendiamin- und Amidonaphtolsulfosäure (vergl. D. R.-P. 89061, S. 482) technisches Interesse gewonnen hat, besteht in dem Erhitzen von Naphtalin-1-3-6-trisulfosäure mit Natronlauge nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 38281, S. 129. Sie entsteht ferner durch sechsstündiges Erhitzen der entsprechenden α-Naphtylamin-3-6-disulfosäure (vergl. D. R.-P. Nr. 27346, S. 106) mit 3 Thln. Wasser auf 180^0 (L. Cassella & Co., Patentanmeldung C 4375 vom 7. December 1892). Die Säure wird von Eisenchlorid blau gefärbt, fluorescirt in alkalischer Lösung schwach grün und giebt ein in Alkohol leicht lösliches saures, ein in Alkohol schwer lösliches basisches Natronsalz, die sich aus sehr concentrirter wässeriger Lösung aussalzen lassen. Etwas schwerer löslich ist das Baryumsalz (Friedländer und Taussig, Ber. 30, 1456).

Als 1-3-Derivat liefert die Säure mit Ammoniak 1-3-Amidonaphtol- resp. Naphtylendiaminsulfosäure, resp. mit Anilin etc. die entsprechenden Diphenyldiamidoderivate (D. R.-P. Nr. 77866, S. 370).

α-Naphtol-3-7-disulfosäure. Vermuthlich der Hauptbestandtheil des nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 27346, S. 106, darstellbaren Säuregemisches. Aus reiner α-Naphtylamin-3-7-disulfosäure lässt sie sich durch Erhitzen mit Wasser wie die vorstehende Isomere rein erhalten (L. Cassella & Co., Patentanmeldung C 5069 vom 7. December 1892). Gleiches Verhalten gegen Eisenchlorid, Ammoniak und Anilin etc.

α-Naphtol-3-8-disulfosäure ε. Diese technisch nicht unwichtige Säure wird ausschliesslich aus der entsprechenden α-Naphtylaminsulfosäure dargestellt, entweder durch Erhitzen ihres sauren Natriumsalzes mit 4 Thln. Wasser auf 180^0, D. R.-P. Nr. 71494, S. 289, oder durch Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser (D. R.-P. Nr. 45776, S. 158, Nr. 52724, S. 179). Im letzteren Fall bildet sich zunächst eine Sultonmonosulfosäure, $C_{10}H_5\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{SO_2}{>}SO_3H$, deren saures Natronsalz (+ $3\,H_2O$, lange farblose Nadeln) in kaltem Wasser schwer löslich (in ca. 93 Thln.) und selbst aus 1proc. Lösungen durch Kochsalz ausgesalzen wird. Das in Nadeln krystallisirende Baryumsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, die freie Säure, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 241^0 leicht löslich. Die Lösung derselben wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und combinirt nicht mit Diazoverbindungen. In concentrirtem Ammoniak findet eine Aufspaltung des Sultonringes und Bildung von α-Naphtol-8-sulfamid-3-sulfosäure statt, deren Natriumsalz, $C_{10}H_5\,OH\,SO_2\,NH_2\,SO_3\,Na + H_2O$, Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Noch schwerer löslich ist das

Baryumsalz, $(C_{10}H_5OHSO_2NH_2SO_3)_2Ba + 5H_2O$ (Bernthsen, Ber. 22, 3330). Die Sultonsulfosäure wurde anfänglich irrthümlicher Weise als neue α-Naphtol-ζ-disulfosäure aufgefasst.

Die α-Naphtol-3-8-disulfosäure ε erhält man aus der Sultonmonosulfosäure leicht durch Einwirkung von Alkalien oder kohlensauren Alkalien; ihr neutrales Natronsalz, $C_{10}H_5OH(SO_3Na)_2 + 6H_2O$, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 5,5 Thln. Wasser und kann nur aus concentrirter Lösung durch Kochsalz abgeschieden werden. Eisenchlorid färbt tiefblau. Salpetersäure wirkt beim Erwärmen lebhaft oxydirend. Die Azoderivate der Säure sind durch Krystallisationsfähigkeit und Reinheit des Tones ausgezeichnet.

Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure wird die Säure in ihr Sulton verwandelt (D. R.-P. Nr. 55094), gegen Ammoniak resp. Anilin bei höherer Temperatur zeigt sie die Reaction eines 1-3-Derivats und geht in 1-3-Naphtylendiamin-8-sulfosäure resp. deren Diphenylderivat über (vergl. D. R.-P. Nr. 89061, S. 481; Nr. 77866, S. 370). Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht in nicht sehr glatter Reaction 1-8-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure D. R.-P. Nr. 82422, S. 441.

α-Naphtol-4-6-disulfosäure lässt sich durch Zersetzen diazotirter α-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 41957, S. 142) gewinnen und bildet sich neben überwiegender 4-7-Verbindung beim Sulfuriren von α-Naphtolcarbonat (D. R.-P. Nr. 80888, S. 423) und wohl auch von α-Naphtol. Beim Nitriren entsteht ein isomeres Naphtolgelb S, schwer löslich in Kalilauge.

Die Säure ist ohne technische Verwendung.

α-Naphtol-4-7-disulfosäure ist in wechselnder Menge (bis 30 Proc.) in der Sulfurirungsmischung des α-Naphtols enthalten und lässt sich daraus durch Aussalzen isoliren. In einheitlicher Reaction entsteht sie beim Sulfuriren aus α-Naphtolcarbonat (D. R.-P. Nr. 80888), aus der entsprechenden α-Naphtylamindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 41957, S. 142) oder aus der α-Chlornaphtalin-4-7-disulfosäure durch Erhitzen mit Natronlauge (D. R.-P. Nr. 74744, S. 323). Nach letzterer Reaction wurde sie eine Zeit lang technisch gewonnen.

Die Säure liefert mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, mit salpetriger Säure eine o-Nitrosoverbindung, mit Salpetersäure Naphtolgelb S, mit Diazoverbindungen säureechte Azofarbstoffe. Ihre neutralen Natrium- und Baryumsalze krystallisiren mit $4H_2O$. Das saure Natronsalz lässt sich leicht aussalzen.

α-Naphtol-4-8-disulfosäure (δ, S). Die Säure wird in Form ihres Anhydrids durch Sulfuriren von Naphtosulton mit ca. 8 Thln. 5proc. rauchender Schwefelsäure unter Kühlung bis zur Wasserlöslichkeit gewonnen und als Natronsalz, $C_{10}H_5{<}^{O}_{SO_3}{>}SO_3Na + 3H_2O$, durch Eingiessen der Sulfurirungsmasse in abgekühlte Kochsalzlösung isolirt. Dieselbe Verbindung entsteht durch nicht zu langes Kochen der ent-

sprechenden diazotirten Naphtylaminsulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure (D. R.-P. Nr. 57388). Die Salze der Sultonsulfosäure, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, sind durchgängig leichter löslich als die der 3-8-Verbindung ε. Die in analoger Weise aus der Sultonsulfosäure darstellbare Sulfamidsulfosäure (Bernthsen, Ber. 23, 3091) liefert Azofarbstoffe, die durch concentrirte Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Azoderivate einer Naphtosultamsulfosäure umgewandelt werden (Bernthsen, l. c.).

Die Naphtol-4-8-disulfosäure, die zuerst in D. R.-P. Nr. 40571 beschrieben ist und aus der entsprechenden Naphtylamindisulfosäure auch durch Erhitzen mit Wasser auf 200° gewonnen werden kann (D. R.-P. Nr. 74644, S. 316), wird durch Eisenchlorid blau gefärbt, durch concentrirte Schwefelsäure zunächst anhydrisirt, bei weiterem Sulfuriren in 2-4-8-Trisulfosäure übergeführt. Durch Salpetersäure entsteht Dinitronaphtol-8-monosulfosäure (vergl. S. 46).

Die technische Wichtigkeit der Säure besteht in der glatten Ueberführbarkeit in 1-8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure (S).

α-Naphtol-5-8-disulfosäure. Dargestellt aus α-Naphtylamin-5-8-disulfosäure; ohne technische Verwendung. Hinsichtlich Eigenschaften und Reactionen vergl. D. R.-P. Nr. 70857, S. 82.

α-Naphtol-6-8-disulfosäure. Die Bildung aus der entsprechenden α-Naphtylamindisulfosäure durch Diazotiren und Verkochen oder durch Erhitzen von α-Naphtylamin-6-8-di- oder 4-6-8-trisulfosäure mit verdünnter Salzsäure auf 160 bis 200° ist in den D. R.-P. Nr. 75084, S. 332, Nr. 82563, S. 442, beschrieben; die Säure entsteht auch durch Hydrolyse der α-Naphtol-4-6-8-trisulfosäure mit verdünnter Salzsäure bei 160 bis 200° (Kalle & Co., Patentanmeldung K. 11397 vom 6. Januar 1894). Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht 1-8-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure (D. R.-P. Nr. 82422, S. 441). Ohne technisches Interesse.

α-Naphtol-2-4-7-trisulfosäure. Endproduct der Sulfurirung von α-Naphtol mit rauchender Schwefelsäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 10785, S. 41, bildet sich jedoch neben Di- und Monosulfosäuren in kleinerer Menge auch beim Erhitzen mit schwächerer Säure und lässt sich aus dem Reactionsproduct durch Ueberführen in das Baryumsalz, flimmernde Blättchen $(C_{10}H_4OH.SO_3)_2Ba_3 + 3H_2O$, isoliren. Letzteres ist einmal (durch Eindampfen) abgeschieden, sehr zäh löslich (Friedländer und Taussig, Ber. 30, 1456). Dieselbe Säure entsteht durch Erhitzen in α-Chlornaphtalin-2-4-7-trisulfosäure mit 3 Thln. 12proc. Natronlauge auf 150° (D. R.-P. Nr. 77996, S. 373).

Ihr Natronsalz ist sehr leicht in Wasser, in ganz reinem Zustande schwer löslich in Kochsalz. Eisenchlorid färbt blau, Natriumamalgam sowie salpetrige Säure eliminiren ziemlich leicht die Sulfogruppe 4 unter Bildung von α-Naphtol-2-7-disulfosäure resp. deren 4-Nitrosoderivat.

Beim Nitriren entsteht glatt Naphtolgelb S, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren als Endproduct α-Naphtol-7-monosulfosäure.

Die Säure giebt keine Azoderivate.

α-Naphtol-2-4-8-trisulfosäure. 1 Thl. Naphtosulton wird unter Kühlung in 5 Thle. 25proc. rauchender Schwefelsäure eingetragen und bei gewöhnlicher Temperatur einen bis zwei Tage stehen gelassen, bis eine mit Alkali übersättigte erhitzte und wieder abgekühlte Probe keinen Farbstoff mit Diazobenzol mehr giebt. Durch Kalken und Umsetzen mit Soda erhält man aus der zunächst gebildeten Naphtosultondisulfosäure das neutrale Natronsalz der Naphtoltrisulfosäure $C_{10}H_4OH(SO_3Na)_3 + 1^1/_2 H_2O$, weisses, sandiges Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, schwerer in Kochsalzlösung, sehr schwer in Alkohol. Eisenchlorid färbt tiefblau, die alkalische Lösung fluorescirt intensiv grün (Dressel und Kothe, Ber. 27, 2143, Zusatz zum franz. Patent 200520, vom 8. März 1890). Salpetersäure führt die Verbindung in concentrirter schwefelsaurer Lösung glatt in Brillantgelb S über, beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht die technisch wichtige 1-8-Dioxynaphtalin-2-4-disulfosäure S.

α-Naphtol-4-6-8-trisulfosäure. Bei Verkochen diazotirter α-Naphtylamin-4-6-8-trisulfosäure mit 3 Thln. 50proc. Schwefelsäure bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung entsteht zunächst Naphtosultondisulfosäure, deren saures Natriumsalz sich bei längerem Stehen in der Kälte in sehr feinen verfilzten Nädelchen abscheidet. Dieselben lösen sich in Wasser ohne Fluorescenz, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe und gehen dabei in die Naphtolsulfosäure über. Die Azoderivate derselben sind blaustichiger als die entsprechenden der α-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure.

(Patentanmeldung F. 7006 vom 19. August 1893. Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co.) Die Combination mit Diazobenzol ist blaustichig-roth und ändert mit Natronlauge die Nuance.

α-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure. Aus α-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure durch Verkochen der Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, D. R.-P. Nr. 56058, S. 192, oder durch Erhitzen des sauren Natriumsalzes mit Wasser auf 180° nach D. R.-P. Nr. 71495, S. 290. Im ersten Falle entsteht zunächst eine Sultondisulfosäure, deren Dinatriumsalz in zu Warzen vereinigten Nädelchen krystallisirt. Dieselbe ist in Wasser ohne Fluorescenz, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe löslich (wobei sie in die Naphtoltrisulfosäure übergeht) und liefert mit Ammoniak die im D. R.-P. Nr. 69518, S. 258, beschriebene Naphtolsulfamiddisulfosäure.

Die Salze der Säure sind durchgängig leicht löslich. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht die technisch wichtige 1-8-Dioxynaphtalin-3-6-disulfosäure, sogenannte Chromotropsäure, D. R.-P. Nr. 67563, S. 237.

Als 1-3-Derivat liefert die Säure beim Erhitzen mit Ammoniak

und Anilin 1-3-Naphtylendiamin-6-8-disulfosäure, resp. deren Diphenylderivat, D. R.-P. Nr. 77866, S. 370.

α-Naphtol-3-5-7-trisulfosäure, vgl. D. R.-P. Nr. 79054, S. 391.

β-Naphtol.

Die einzige technische Darstellungsmethode dieser wichtigen Verbindung, die zuerst 1869 von Schäffer (Ann. **152**, 287) beschrieben wurde, besteht in der Einwirkung von Aetznatron auf β-Naphtalinmonosulfosäure bei höherer Temperatur. Wendet man hierbei, wie es anfänglich geschah, einen Ueberschuss von Aetznatron an, so lässt sich der Verlauf resp. die Beendigung der bei ca. 300 bis 320° eintretenden Reaction daran erkennen, dass sich die dünner werdende Schmelze in zwei Schichten scheidet; die obenauf schwimmende enthält sämmtliches β-Naphtol als β-Naphtolnatrium, die untere farblose, welche eventuell durch Ablassen entfernt werden kann (Levinstein, Engl. Pat. 1883, No. 2300), überschüssiges Aetznatron und gebildetes Natriumsulfit. Gegenwärtig verwendet man jedoch technisch kaum mehr als die berechnete Menge Aetznatron (2 Mol. auf 1 Mol. naphtalinsulfosaures Natrium) und führt die Schmelze in gusseisernen mit Rührern versehenen Kesseln aus, welche ein gleichmässiges Erhitzen und möglichst homogene Mischung gestatten. Das entstandene β-Naphtolnatrium wird in Wasser gelöst, daraus das Naphtol durch Mineralsäuren oder Kohlensäure gefällt und durch Destillation gereinigt.

Die Reinheit des Handelsproductes, das strahlig krystallinisch erstarrte Stücke von schwach gelblich weisser Farbe darstellt, hängt in erster Linie von der Reinheit resp. Einheitlichkeit der verschmolzenen β-Naphtalinmonosulfosäure ab. Enthält dieselbe α-Säure, so wird auch das Product α-naphtolhaltig, was selbst bei sehr kleinen Mengen ($^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ Proc.) für gewisse Verwendungen des β-Naphtols, so namentlich bei der Herstellung von p-Nitranilinroth, von nachtheiligem Einfluss sein kann. Man erkennt den α-Naphtolgehalt eines technischen β-Naphtols an der Violettfärbung die die alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid annimmt. Man kann diese Färbung durch Ausschütteln mit wenig Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nach Zusatz von Wasser concentriren und durch Vergleich mit Mischungen von α- und β-Naphtol von bekanntem Gehalt noch 0,01 Proc. colorimetrisch quantitativ constatiren. Abgesehen von einem eventuell kleinen Gehalt an α-Naphtol ist das β-Naphtol des Handels nahezu rein und in verdünnter Natronlauge ohne Färbung vollständig löslich. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser oder Alkohol erhält man es in weissen, glänzenden, nahezu geruchlosen Blättchen, die bei 122° schmelzen und bei 285 bis 286° (unter geringer Wasserabspaltung) destilliren. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Bei längerem Kochen an der Luft entsteht Dinaphtylenoxyd $C_{20}H_{12}O$.

In seinen Reactionen als Phenol unterscheidet sich das β-Naphtol noch

mehr von den Phenolen der Benzolreihe als das α-Naphtol und nähert sich den fetten tertiären Alkoholen. So bildet sich β-Naphtoläthyl resp. -methyläther leicht und glatt bei mehrstündigem Kochen von β-Naphtol mit Alkohol und 0,4 Thln. Schwefelsäure; β-Naphtyläther glatt beim Kochen von β-Naphtol mit der 15 bis 20 fachen Menge verdünnter Schwefelsäure, spec. Gew. 1,4 (Gräbe, Ann. **209**, 148); $C_{10}H_7OCH_3$, Schmelzpunkt 72°, Siedepunkt 274°; $C_{10}H_7OC_2H_5$, Schmelzpunkt 33°, Siedepunkt 275°; $C_{10}H_7OC_{10}H_7$, Schmelzpunkt 105°.

Von weiteren ätherartigen Derivaten, die für die Farbenfabrikation in Vorschlag gebracht wurden, seien hier erwähnt:

β-Naphtolcarbonat, $(C_{10}H_7O)_2CO$, Blättchen, Schmelzpunkt 176°, erhalten durch Einwirkung von Phosgen auf β-Naphtol in Benzollösung oder auf eine wässerige Lösung von β-Naphtolnatrium (vergl. α-Naphtolcarbonat, S. 426). Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, Patentanmeldung C. 4197 vom 12. Juli 1892 — versagt.

β-Naphtoxylessigsäure, $C_{10}H_7O.CH_2COOH$, durch Einwirkung von chloressigsaurem Natrium auf β-Naphtolnatrium in wässeriger Lösung erhalten (Spica. Gazz. chim. **16**, 441). Vergl. D. R.-P. Nr. 58614, S. 210.

Das technisch ausserordentlich wichtige Verhalten des β-Naphtols gegen Ammoniak und Aminbasen bei höherer Temperatur, das zur Bildung von β-Naphtylamin und substituirten β-Naphtylaminen führt, wurde bereits ausführlich besprochen, vergl. S. 541.

Bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf β-Naphtol tritt im Gegensatz zum α-Naphtol eine schwach grünliche Färbung auf, es bildet sich β-Dinaphtol, dass sich technisch bequem und quantitativ darstellen lässt durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer heissen, gesättigten, wässerigen Lösung von β-Naphtol, bis keine Vermehrung des entstehenden Niederschlages mehr stattfindet. Schmelzpunkt 216°. Ohne technische Verwendung.

Bei der Einwirkung von Aldehyden bilden sich je nach den Versuchsbedingungen sowohl Acetale wie Dinaphtylmethanderivate (Claisen, Ann. **237**, 261). Formaldehyd liefert Dinaphtolmethan (?) (Abel, Ber. **25**, 3477), das auffallender Weise mit Diazoverbindungen combinirt.

Die Verwendung des β-Naphtols in der Farbentechnik ist ausserordentlich mannigfaltig. Als solches dient es zur Darstellung von Azofarbstoffen (wie Orange II u. a.) als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von β-Naphtylamin, Phenyl-β-naphtylamin etc., ferner von Nitrosonaphtol (vergl. S. 71), von β-Oxynaphtoësäuren (siehe darunter). Von besonderer Wichtigkeit sind dann namentlich die Sulfoderivate, die nachstehend besonders behandelt werden.

Sulfurirung von β-Naphtol.

Das Studium der Sulfoderivate des β-Naphtols ist auf die Entwickelung der Farbenindustrie von entscheidendem Einfluss gewesen.

Hier zum ersten Mal wurde mit aller Schärfe (von H. Baum, D. R.-P. Nr. 3224) der Nachweis geführt, wie sehr sich isomere Naphtalinabkömmlinge in Bezug auf die von ihnen abgeleiteten Farbstoffe unterscheiden können und die Nothwendigkeit erwiesen, gleichzeitig entstehende isomere Sulfosäuren von einander zu trennen und in möglichst reinem Zustande zu verarbeiten. Dieser Erkenntniss ist der grosse Aufschwung zuzuschreiben, den namentlich die Fabrikation der Azofarbstoffe in den letzten Decennien genommen hat. Aber auch die ersten Trennungsmethoden isomerer β-Naphtolsulfosäuren erwiesen sich als ungemein fruchtbar für die Entwickelung der Naphtalinchemie, insofern sie sich bei zahlreichen analogen Processen anwenden liessen und zur Entdeckung bisher unbeachtet gebliebener technisch wichtiger Verbindungen führten.

Wie bei allen Naphtalinderivaten ergiebt auch die Sulfurirung des β-Naphtols sehr verschiedene Resultate je nach den Versuchsbedingungen, die erst in letzter Zeit mit hinreichender Sicherheit festgestellt werden konnten. Bei niederer Temperatur entstehen auch hier zunächst leicht spaltbare α-Sulfosäuren, die beim Sulfuriren bei höherer Temperatur meist in die stabileren β-Sulfosäuren übergehen.

Das erste Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf β-Naphtol ist die β-Naphtol-1-monosulfosäure. Von ihren Entdeckern (Armstrong und Nietzki) wurde sie anfänglich als Naphtylschwefelsäure, $C_{10}H_7OSO_3H$, aufgefasst, weil sie sich nicht mit Diazoverbindungen vereinigt und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ausserordentlich leicht unter Regenerirung von β-Naphtol Schwefelsäure abspaltet; erst Tobias, D. R.-P. Nr. 74688, S. 316, stellte ihre Constitution mit Sicherheit fest.

In dieselbe Stellung (1) tritt die Sulfogruppe auch bei der vorsichtigen Sulfurirung einiger β-Naphtolsulfosäuren, so der 7-Monosulfosäure F und der 3-7-Disulfosäure F (vergl. Tabelle S. 575). Die Sulfogruppe 1 zeigt in ihnen das gleiche Verhalten, sie wird durch verdünnte Säuren sehr leicht eliminirt und verhindert die Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen.

Bei Verlängerung der Sulfurirungsdauer oder bei etwas höherer Temperatur (50 bis 60°) ersetzt die Sulfogruppe das Wasserstoffatom 8; β-Naphtol liefert β-Naphtol-8-monosulfosäure, wobei es zunächst unentschieden bleibt, ob sich dieselbe aus intermediär entstehender 1-Säure bildet. Die Sulfogruppe ist in dieser Stellung wesentlich fester gebunden, als in 1, wird jedoch ebenfalls noch durch Hydrolyse in der Hitze oder bei Einwirkung von Natriumamalgam leicht abgespalten. Die Säuren dieser Stellung, wie Crocëinsäure, β-Naphtoldisulfosäure G, β-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure, geben durchgängig in Wasser sehr leicht lösliche Alkalisalze, die sich nur aus sehr concentrirter Lösung oder auch gar nicht aussalzen lassen. Ihre neutralen Natriumsalze sind in Alkohol löslich; sie liefern mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe, die Combination

findet jedoch meist langsam (mit manchen Diazoverbindungen fast gar nicht) statt, was vermuthlich auf den schützenden Einfluss zurückzuführen ist, den die Sulfogruppe 8 räumlich auf das allein substituirbare Wasserstoffatom 1 ausübt. Die Azoderivate dieser Säuren sind durch eine klarere Nuance und durch grössere Löslichkeit vor denen der isomeren β-Säuren ausgezeichnet.

Letztere entstehen beim Sulfuriren von β-Naphtol bei höherer Temperatur, 100 bis 150°, die Sulfogruppen treten hierbei vorwiegend in 6 und 3, schwieriger in 7, nie nach den bisherigen Beobachtungen in 4 oder 5. Die β-Sulfo-β-naphtolderivate sind ausserordentlich beständig und werden bei Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren erst bei 180 bis 220° hydrolysirt, von Natriumamalgam sehr schwer angegriffen (die Sulfogruppe 7, die umgekehrt durch Aetznatron leichter als 3 und 6 gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, erweist sich hierin als die beständigste). Ihre Salze krystallisiren gut, sind häufig schwer löslich, die Natriumsalze lassen sich aussalzen. Diazoverbindungen combiniren fast momentan und quantitativ, die Azofarbstoffe sind schwerer löslich und von meist blaustichigem, häufig weniger reinem, bräunlichem Ton, als bei den α-Sulfosäuren.

Die Sulfurirung von β-Naphtoläthyl- und -methyläther verläuft anscheinend sehr ähnlich der des β-Naphtols (Heermann, Journ. prakt. Chem. **49**, 132; Percival, Proc. chem. Soc. 1889, S. 73; Lapworth, ibid, 1895, S. 49). In der Kälte bildet sich bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure zunächst leicht hydrolysirbare 1- und 8-Sulfosäure, die bei längerem Sulfuriren in das beständige der Schäffer'schen Säure entsprechende 6-Sulfoderivat übergehen.

Die für die α-Naphtolsulfosäuren so wichtige Darstellungsmethode aus α-Naphtylaminsulfosäuren findet auf die β-Derivate technisch keine Anwendung (die auf diesem Wege dargestellten β-Naphtol-4- und 5-mono- und 4-8-disulfosäure C sind ohne praktisches Interesse), dagegen wird eine technisch wichtige Säure, die β-Naphtol-7-monosulfosäure F ausschliesslich nach der dritten Methode durch partielles Verschmelzen von 2-7-Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron gewonnen (D. R.-P. Nr. 42112, S. 147). (Mit Ausnahme der 2-6-Naphtalindisulfosäure, welche hierbei in Schäffer'sche Säure übergeht, liefern alle anderen Naphtalindi- und -trisulfosäuren bei der Natronschmelze α-Naphtolsulfosäuren.)

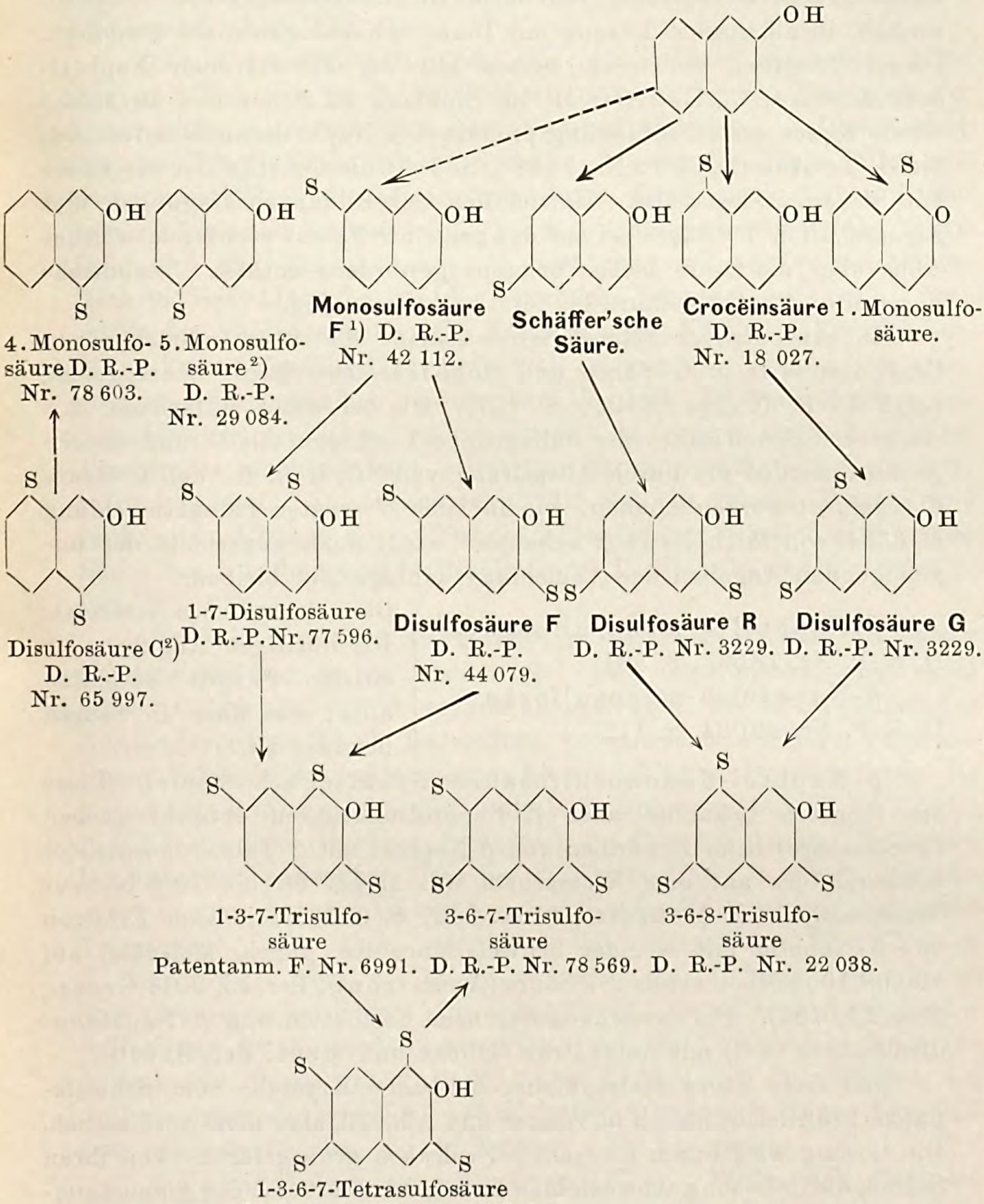
Sämmtliche β-Naphtolsulfosäuren gehen beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf höhere Temperatur leicht und glatt in β-Naphtylaminsulfosäuren über.

Beim Erhitzen mit Schwefel in alkalischer Lösung entstehen aus β-Naphtolsulfosäuren wenig charakterisirbare sogenannte Thionaphtolsulfosäuren, vergl. D. R.-P. Nr. 50077, 50613, S. 174.

Für die Fabrikation von Azofarbstoffen sind die β-Naphtolsulfosäuren von ausserordentlicher Wichtigkeit. Vorzugsweise verwandt

werden hierfür als solche namentlich die β-Naphtol-8-monosulfosäure (Croceïnsäure) und die β-Naphtoldisulfosäuren R und G, weniger die β-Naphtolmono- und -disulfosäure F, die Schäffer'sche Säure und die β-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure.

β-Naphtolsulfosäuren.



[1]) Wird technisch ausschliesslich durch Verschmelzen von 2-7-Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron gewonnen.

[2]) Aus den entsprechenden β-Naphtylaminsulfosäuren dargestellt.

β-Naphtol-1-monosulfosäure (früher Naphtylschwefelsäure genannt). Bei kurzer Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder beim Behandeln von β-Naphtol in Schwefelkohlenstoff mit Schwefelsäurechlorhydrin in der Kälte beobachteten Nietzki (Ber. **15**, 505) und Armstrong (Ber. **15**, 203) die Bildung einer Säure, die, in freiem Zustande sehr unbeständig, sehr leicht in Schwefelsäure und β-Naphtol zerfällt, in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen nicht combinirt. Dieses Verhalten schien am besten mit der Formel einer Naphtylschwefelsäure, $C_{10}H_7O-SO_3H$, im Einklang zu stehen und als solche wurde dieses erste Sulfurirungsproduct des Naphtols auch betrachtet, bis G. Tobias (D. R.-P. Nr. 74688, S. 316) die Constitution der Säure mit Sicherheit feststellte. Hinsichtlich der Bildungsbedingungen und Eigenschaften der Säure sei auf das genannte Patent verwiesen, welches Alles über die Säure bisher bekannt gewordene enthält. Technische Verwendung hat die Säure bis jetzt nicht gefunden.

In concentrirter Schwefelsäure scheint die Säure allmählich in Croceïnsäure resp. G-Säure und Schäffer'sche Säure überzugehen, vergl. D. R.-P. Nr. 36491, S. 127. Ob bei einer Sulfurirung mit stärkerer Schwefelsäure die Sulfogruppe 1 erhalten bleibt und Säuren gebildet werden die durch Abspaltung von SO_3H in R- und G-Säure übergeführt werden können, wie in einer versagten Patentanmeldung M 3334 von Mühlhäuser behauptet wird, muss angesichts der ungenügenden Angaben der Anmeldung dahingestellt bleiben.

β-Naphtol-4-monosulfosäure, D. R.-P. Nr. 78603, S. 381.
β-Naphtol-5-monosulfosäure, D. R.-P. Nr. 29084, S. 112.
} Ohne technisches Interesse. Die dürftigen Angaben der citirten Patente enthalten alles, was über die Säuren bekannt ist.

β-Naphtol-6-monosulfosäure (Schäffer'sche Säure). Diese am längsten bekannte aller β-Naphtolsulfosäuren entsteht (neben Croceïnsäure) beim Erwärmen von β-Naphtol mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade (d. h. bei 60 bis 70°) bis zur Wasserlöslichkeit (Schäffer, Ann. **152**, S. 296) oder beim Erhitzen von β-Naphtol mit weniger Schwefelsäure (ca. gleiche Molecüle) auf 100 bis 105° neben etwas 2-7-Säure (Armstrong, Ber. **15**, 201; Green, Ber. **22**, 724). Sie entsteht ferner beim Schmelzen von β-Naphtalindisulfosäure (2-6) mit Aetznatron (Ebert und Merz, Ber. **9**, 610).

Die freie Säure bildet kleine blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt 125°, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber nicht zerfliesslich. Die Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grün gefärbt. Von ihren Salzen, die in Lösung schwach blau fluoresciren, löst sich das Ammoniumsalz bei 24° in 33 Thln., das Kaliumsalz in ca. 50 Thln. Wasser, sehr schwer in Alkohol (Green, Journ. chem. soc. **39**, 41; Armstrong und Graham, ibid. **39**, 135). Das Natriumsalz (+ $2H_2O$, seideglänzende Blättchen) ist schwer löslich in kaltem Wasser, bei 14° 1,73 Thle., bei

11,5° 1,45 Thle., bei 80° 30,14 Thle. in 100 Thln.) wird durch Kochsalz zum grossen Theil, aber nicht vollständig ausgesalzen. Das Calciumsalz (+ $5\,H_2O$, löslich 1:30), Baryumsalz (+ $6\,H_2O$, löslich bei 18° 0,65 in 100 Thln.) und Bleisalz (+ $6\,H_2O$) bilden Blättchen (Schäffer l. c.). Das Benzidinsalz ist auch in heissem Wasser nicht löslich, das o-Tolidinsalz bildet dicke, in heissem Wasser lösliche Tafeln (Erdmann, Ann. 275, 304).

Sehr charakteristisch und zum qualitativen Nachweis selbst kleiner Mengen (z. B. in R-Salz) geeignet ist das Verhalten der Säure gegen salpetrige Säure resp. Untersalpetersäure. Bei langsamem Zugeben von Nitrit zu der angesäuerten Lösung der Säure bildet sich in normaler Weise die Nitrosoverbindung, deren grüngefärbtes Eisensalz als Farbstoff benutzt wird. Bei Anwendung überschüssigen Nitrits färbt sich die Flüssigkeit aber in Berührung mit den entweichenden Stickstoffdioxyddämpfen von der Oberfläche intensiv eosinroth. Man erhält den hierbei entstehenden Körper $C_{20}H_{13}NS_2O_8$ in Kryställchen, die in durchfallendem Licht prachtvoll eosinroth, in auffallendem stark goldglänzend erscheinen, wenn man die freie Naphtolsulfosäure mit Salpetersäure, spec. Gew. 1,3, zu einem Brei anrührt und bei niedriger Temperatur rauchende mit salpetriger Säure gesättigte Salpetersäure zutropfen lässt. Die Verbindung, die sich in reinem Wasser und verdünnten Alkalien mit gelber, in concentrirten Alkalien mit grüner Farbe löst, ist sehr wenig beständig (vergl. R. Nietzki und Th. Knapp, Ber. 30, 187).

Die Schäffer'sche Säure wird in der Farbentechnik als solche verhältnissmässig wenig verwendet. Ihre Azoderivate sind meist schwer löslich und von etwas bräunlichem Ton. Sie bildet jedoch das Ausgangsproduct für die Darstellung verschiedener wichtiger Derivate. Durch Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak unter Druck entsteht die sogenannte Brönner'sche β-Naphtylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 22547, S. 97), beim Schmelzen mit Aetznatron 2-6-Dioxynaphtalin. Sulfuriren bei höherer Temperatur (100 bis 120°) führt sie in Naphtoldisulfosäure R über, dagegen scheint rauchende Schwefelsäure bei niedrigerer Temperatur nach einer versagten Patentanmeldung K. 3199 von P. Krügener, vom 4. December 1884, die Bildung einer neuen Disulfosäure zu bewirken. Ob dieser Säure, wie es nach Analogie der Sulfurirung der F-Säure zu erwarten wäre, die Constitution 2-1-6 zukommt und ob sie (vergl. D. R.-P. Nr. 77596) sich beim Stehen der Sulfurirungsmasse wirklich in G-Säure 2-6-8 umlagert, ist aus den nicht sehr präcisen Angaben der Anmeldung nicht zu ersehen.

β-Naphtol-7-monosulfosäure (F, δ). Bildet sich glatt bei Einwirkung von ca. 3 Thln. concentrirter Natronlauge ($10\,NaOH + 1\,H_2O$) auf α-Naphtalindisulfosäure bei 250° nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 42112, S. 112. Die von Green (Ber. 22, 724) auf indirectem Wege constatirte Bildung beim Sulfuriren von β-Naphtol mit der be-

rechneten Menge Schwefelsäure bei 100° (Armstrong, Ber. 15, 201) ist ohne technisches Interesse, da eine Trennung von der vorwiegend entstehenden Schäffer'schen Säure 2-6 bisher nicht gelungen ist.

Die Angaben des D. R.-P. Nr. 32964, S. 121, sind nicht correct. Beim Aussalzen der Sulfurirungsmasse bleibt vermuthlich etwas mehr der leichter löslichen F-Säure in der Mutterlauge, doch wird mit Schäffer'schem Natriumsalz auch gleichzeitig F-Salz ausgeschieden.

Die aus dem Baryumsalz dargestellte freie Säure ist in concentrirter Salzsäure schwer löslich und krystallisirt daraus in (wasserhaltigen) Nadeln, die nach dem Trocknen bei 89° schmelzen und bei 150° verkohlen. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie erst über 200° gespalten. Natriumsalz, $C_{10}H_6OHSO_3Na + 2^1/_2 H_2O$, grosse Blätter, löslich in ca. 12 Thln. Wasser bei 15°, wird durch Kochsalz abgeschieden. Kaliumsalz, $C_{10}H_6OHSO_3K + H_2O$, leicht lösliche, grosse, rautenförmige Krystalle. Magnesiumsalz, $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Mg + 5^1/_2 H_2O$. Das Baryumsalz ist schwer löslich, jedoch etwas leichter als das der Schäffer'schen Säure. Die alkalischen Lösungen der Salze fluoresciren blau, die neutralen werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt.

Die als solche kaum verwendete Säure bildet technisch das Ausgangsproduct zur Darstellung der wichtigen β-Naphtylaminsulfosäure F, vergl. D. R.-P. Nr. 43740, S. 151. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht leicht 2-7-Dioxynaphtalin, bei weiterer Sulfurirung treten Sulfogruppen in die Stellungen 1, 3 und 6.

β-Naphtol-8-monosulfosäure (Croceïnsäure, Bayer'sche oder Rumpff'sche Säure). Die Bildung dieser technisch wichtigen Säure wurde zuerst beschrieben im D. R.-P. Nr. 18027, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. Sie entsteht bei kurzer Einwirkung von ca. 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf feingepulvertes trockenes Naphtol bei 50 bis 60°. Temperatur und Sulfurirungsdauer sind hierbei bis zu einem gewissen Grade äquivalent, so dass ein annähernd gleiches aber technisch nicht so günstiges Resultat erzielt wird, wenn man β-Naphtol längere Zeit (mehrere Tage) bei 0 bis 20° sulfurirt (vergl. D. R.-P. Nr. 33857, S. 123; Nr. 36491, S. 127). In letzterem Falle enthält die Sulfurirungsmasse neben Croceïnsäure Schäffer'sche Säure 2-6 und die sogenannte Naphtylschwefelsäure 2-1, deren neutrales Natriumsalz in Alkohol löslich ist, in ersterem nur Croceïnsäure und Schäffer'sche Säure. Letztere nimmt mit Verlängerung der Sulfurirungsdauer oder Erhöhung der Temperatur an Menge schnell zu.

Für die Verarbeitung der Säure auf Azofarbstoffe ist eine Isolirung derselben resp. eine Entfernung der ihr stets beigemengten Schäffer-schen Vorbedingung. Es kann dies nach zwei Methoden vorgenommen werden.

1. Die Dinatriumsalze beider Säuren zeigen eine sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Beim Auskochen mit 3 bis 4 Thln. 90 proc. Sprits bleibt Schäffer'sches Salz zurück, das der Croceïnsäure

geht vollständig in Lösung und krystallisirt beim Erkalten zum Theil aus. Die Trennung ist für technische Zwecke genügend scharf (D. R.-P. Nr. 18027).

Aehnliche, wenn auch nicht so grosse Löslichkeitsunterschiede zeigen die Mononatriumsalze beider Säuren (die von Alkohol nur schwierig aufgenommen werden) gegen gesättigte Kochsalzlösung (vergl. D. R.-P. Nr. 26673, S. 103; Nr. 32964, S. 121). Beim Eingiessen der Sulfurirungsmasse in dieselbe scheidet sich ein grosser Theil der Schäffer'schen Säure als Natronsalz aus, während sämmtliche Croceïnsäure in Lösung bleibt. Diese Trennung ist technisch ungenügend, sie kann aber zweckmässig mit der folgenden combinirt werden.

2. Schäffer'sche Säure und Croceïnsäure zeigen in alkalischer Lösung Diazoverbindungen gegenüber eine sehr verschieden energische Combinationsfähigkeit. Schäffer'sche Säure combinirt selbst in starker Verdünnung fast momentan und quantitativ, Croceïnsäure langsam und nur in concentrirter Lösung einigermaassen vollständig, in verdünnter Lösung mit manchen Diazoverbindungen, wie Diazoxylol, so gut wie gar nicht. Die Azoderivate der Schäffer'schen Säure sind durchgängig schwerer löslich als die der Croceïnsäure und besitzen eine abweichende Nuance. Sie lassen sich durch Kochsalz leicht ausfällen. Es gelingt deshalb aus einer Mischung von Croceïnsäure und Schäffer'scher Säure durch allmähligen Zusatz einer Diazoverbindung sehr scharf den Punkt zu treffen, bei welchem sämmtliche Schäffer'sche Säure herauscombinirt ist, so dass die dann von dem Farbstoff abfiltrirte Lösung nur noch Croceïnsäure enthält. Diese Trennungsmethode ist in den D. R.-P. Nr. 26231, S. 101; Nr. 30077, S. 116, ausführlich beschrieben, doch können ausser den dort angegebenen Diazoverbindungen mit dem gleichen Erfolg natürlich auch noch andere benutzt werden. Das in diesen Patenten neben Schäffer'scher Säure beobachtete combinirbare Product scheint auf die Verwendung von nicht ganz reinem (α-haltigen) β-Naphtol zurückzuführen zu sein.

3. Rein und frei von Isomeren erhält man Croceïnsäure endlich durch Diazotiren und Verkochen reiner β-Naphtylamin-8-monosulfosäure (D. R.-P. Nr. 20760, S. 93), doch findet diese Methode ihrer Kostspieligkeit wegen keine technische Verwerthung.

Die freie Croceïnsäure ist in festem Zustande nicht bekannt, sie wird bereits beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung hydrolysirt, in Naphtol und Schwefelsäure gespalten. Auch Natriumamalgam eliminirt in wässeriger Lösung die Sulfogruppe ausserordentlich leicht. Von ihren Salzen (Claus und Volz, Ber. **18**, 3155) bildet das Natriumsalz, $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$, glänzende, sechsseitige Blättchen, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen. Das hygroskopische Dinatriumsalz, $C_{10}H_6ONaSO_3Na$, löst sich dagegen leicht in 90 proc. Sprit und krystallisirt daraus mit 2 Mol. Krystallalkohol in radial gruppirten zu Kugeln vereinigten Nadeln. Die Mono-, Dibaryum-

und -calciumsalze sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Zn + 2H_2O$, leicht lösliche Nadeln. $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Pb + 2^1/_2H_2O$, glänzende Rhomboëder.

Croceïnsäure geht durch Einwirkung von Schwefelsäure zunächst in β-Naphtoldisulfosäure G, weiterhin in β-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure über. Beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht β-Naphtylamin-8-monosulfosäure (Bayer und Duisberg, Ber. 20, 1427; 22, 397), beim Schmelzen mit Aetznatron 2-8-Dioxynaphtalin (D. R.-P. Nr. 53915). Bei vorsichtiger Einwirkung von verdünnter Salpetersäure wird, in nicht sehr glatter Reaction, Dinitronaphtolsulfosäure, Croceïngelb, gebildet, vergl. darüber S. 49.

Die Azofarbstoffe der Säure sind durch reinen klaren Ton ausgezeichnet. Von Wichtigkeit sind namentlich die Combinationen mit Amidoazobenzol(toluol)monosulfosäure (Croceïnscharlach).

β-Naphtol-1-7-disulfosäure entsteht als erstes Sulfurirungsproduct der F-Säure beim Behandeln derselben mit Schwefelsäurechlorhydrin bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Diazotiren und Verkochen der entsprechenden β-Naphtylamindisulfosäure, D. R.-P. Nr. 77596, S. 364. Die Angaben des Patentes werden in einigen unwesentlichen Punkten durch Dressel und Kothe (Ber. 27, 1206) ergänzt. Ohne technische Verwendung. Bei weiterem Sulfuriren entsteht 1-3-7-Trisulfosäure.

β-Naphtol-3-6-disulfosäure R. Die Isolirung der wichtigen Säure in reinem Zustande aus den Sulfurirungsproducten des β-Naphtols ist zuerst im D. R.-P. Nr. 3229, S. 87, beschrieben. Sie entsteht durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf zunächst gebildete Schäffer'sche Säure bei 100 bis 110°, und falls man nicht (was technisch nicht der Fall ist) von reiner Schäffer'scher Säure ausgeht, sind diejenigen Sulfurirungsbedingungen für ihre Darstellung am vortheilhaftesten, bei denen sich intermediär vorzugsweise Schäffer'sche Säure bildet. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen (aber auch nicht experimentell nachgewiesen), dass die Säure bei längerem Erhitzen der Sulfurirungsmasse auch durch hydrolytische Umlagerung der G-Säure entsteht. Zweckmässig trägt man das β-Naphtol deshalb in 4 bis 5 Thle. auf ca. 100° erhitzter Schwefelsäure 66° B. ein und erwärmt unter Umrühren, wobei sich die Masse stark verdickt, mehrere Stunden auf ca. 120°, bis eine Probe, mit überschüssigem Nitrit behandelt, nicht mehr die charakteristische Reaction der Schäffer'schen Säure zeigt. Ein Vorschlag von H. Baum (Patentanmeldung B. 4199 vom 13. September 1883, Mon. scient. 1883, S. 1121), die Säure durch Eintragen gleicher Theile Schäffer'scher Säure und Kaliumpyrosulfat in ca. 2 Thln. auf 120 bis 130° erhitzte Schwefelsäure (H_2SO_4) und fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° darzustellen, bietet dagegen keine Vortheile.

Aus dem Sulfurirungsgemisch lässt sich die R-Säure fast quantitativ

isoliren, wenn man die Naphtoldisulfosäuren nach Abscheidung der Schwefelsäure durch Kalken in üblicher Weise in Natronsalze überführt und letztere trocken mit 3 bis 4 Thln. 80 bis 90° Sprit auskocht. Das Natriumsalz der R-Salzsäure bleibt als gelblichweisses Pulver zurück, während G-Säure und verunreinigende Oxydationsproducte, die sich beim Sulfuriren bei etwas höherer Temperatur leicht bilden, in Lösung gehen. D. R.-P. Nr. 3229.

Eine zweite Trennungsmethode basirt auf der Schwerlöslichkeit des β-naphtol-3-6-disulfosauren Natriums in gesättigter Kochsalzlösung. Beim Eingiessen der Sulfurirungsmasse in Kochsalzlösung fällt das saure Natriumsalz zum grossen Theil, aber nicht vollständig in reinem Zustande aus, während G-Säure in Lösung bleibt, vergl. D. R.-P. Nr. 33916, S. 125. Auch in reinem Wasser zeigen die Salze der beiden Säuren ziemlich beträchtliche Löslichkeitsdifferenzen, die indessen technisch zur Trennung kaum ausreichen.

Die freie R-Säure wurde von Griess (Ber. **13**, 1956) aus ihrem Baryumsalz in Form seidenglänzender, zerfliesslicher Nädelchen erhalten, die sich leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen. Ihr Dinatriumsalz krystallisirt in traubenförmigen Warzen, die sich sehr leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol lösen. Das Baryumsalz, $C_{10}H_5OH(SO_3)_2Ba + 6H_2O$, bildet glänzende Nädelchen, löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, bei 100° in ca. 12 Thln., kaum in Alkohol. Das Benzidin- und Tolidinsalz sind in kochendem Wasser schwer löslich (Erdmann, Ann. **275**, 304). Das in Wasser leicht lösliche Thonerdesalz kommt unter der Bezeichnung Alumnol in den Handel und wird als adstringirendes Mittel in der Medicin benutzt. Die Darstellung ist in dem nachstehenden D. R.-P. Nr. 74201 beschrieben. Die Lösungen fluoresciren schwach blaugrün, stark auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak. Durch weiteres Sulfuriren geht die Säure in β-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure über, beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht die entsprechende β-Naphtylamin-3-6-disulfosäure R, durch schmelzendes Aetznatron bildet sich zunächst 2-3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure, bei energischerer Einwirkung 2-3-Dioxynaphtalin, durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 180° oder Einwirkung von Natriumamalgam wird die Sulfogruppe 3 abgespalten.

Nr. 74209. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der Thonerdesalze der Naphtolsulfosäuren, genannt Alumnole.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.

Vom 14. Mai 1893 ab.

Die Thonerdesalze der α- und β-Naphtolsulfosäuren sind nach Dr. Heinz und Dr. Liebrecht in Breslau von ausserordentlicher adstringoantiseptischer Wirkung. Wir haben eine grosse Zahl derartiger

Thonerdesalze dargestellt. Die Wirksamkeit derselben ist nicht bei allen gleich. Das werthvollste Product scheint bis jetzt das Thonerdesalz der β-Naphtoldisulfosäure R zu sein.

Bei der Darstellung verfährt man allgemein in der Art, dass man zunächst das Baryum-, Blei- oder Kalksalz der betreffenden Sulfosäure darstellt und dieses durch Kochen mit der berechneten Menge Thonerdesulfat umsetzt.

Die Darstellung z. B. des Thonerdesalzes der β-Naphtoldisulfosäure R geschieht auf folgende Weise:

15 kg 69 proc. β-naphtoldisulfosaures Natron R werden in etwa 60 Liter siedend heissem Wasser gelöst und unter beständigem Rühren mit einer concentrirten Lösung von 7 kg krystallisirtem technischen Chlorbaryum versetzt. Hierbei fällt das Baryumsalz der R-Säure zunächst gallertartig aus, das aber nach weiterem Rühren in gut auszuwaschende Aggregate übergeht. Man lässt unter Eiskühlung erkalten und saugt auf der Nutsche ab. Das gut ausgewaschene, vom Chlornatrium befreite Baryumsalz wird nun mit der berechneten Menge Aluminiumsulfat umgesetzt. Das Baryumsalz wird zu diesem Zweck in 40 Liter siedend heissem Wasser suspendirt und die berechnete Menge Aluminiumsulfat in concentrirter heisser Lösung zugegeben. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt wird concentrirt. Hierbei scheidet sich das Alumnol in weissen Krusten ab, die getrocknet und gemahlen werden. Das so gewonnene Alumnol stellt ein weisses Pulver dar, das adstringirend schmeckt und leicht löslich ist in Wasser.

Man kann aber zur Darstellung dieser Aluminiumsalze auch so vorgehen, dass man z. B. aus dem Bleisalz oder Baryumsalz die freien Sulfosäuren darstellt und diese mit Thonerdehydrat kocht. Man verfährt dann so, dass man z. B. das Baryumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat mit Thonerdehydrat kocht, filtrirt und dann das Filtrat concentrirt.

In derselben Art lassen sich die Thonerdesalze der Croceïnsulfosäure, Schäffer'schen α- und β-Naphtolsulfosäure, der Naphtolsulfosäure F, der β-Naphtoldisulfosäure G, 2-5-β-Naphtolsulfosäure, der β-Naphtoltrisulfosäure des D. R.-P. Nr. 22938, der 1-4-α-Naphtolsulfosäure, der α-Naphtoldisulfosäure (für Dinitro-α-naphtol), der α-Naphtoltrisulfosäure (für Naphtolgelb S), der α-Naphtol-ε-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 45776), der β-Naphtol-δ-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 44079) darstellen.

Sämmtliche so erhaltenen Aluminiumsalze haben gleiche Eigenschaften und unterscheiden sich von einander höchstens durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Thonerdesalze
der β-Naphtoldisulfosäure R,
Croceïnsulfosäure,

Schäffer'schen α- und β-Naphtolsulfosäure,
Naphtolsulfosäure F,
β-Naphtoldisulfosäure G,
2-5-β-Naphtolsulfosäure,
β-Naphtoltrisulfosäure, D. R.-P. Nr. 22038,
1-4-α-Naphtolsulfosäure,
α-Naphtoldisulfosäure (für Dinitro-α-naphtol),
α-Naphtoltrisulfosäure (für Naphtolgelb S),
α-Naphtol-ε-disulfosäure, D. R.-P Nr. 45776,
β-Naphtol-δ-disulfosäure, D. R.-P. Nr. 44079,

darin bestehend, dass man die Baryum-, Blei- oder Kalksalze dieser Säuren mit Aluminiumsulfat umsetzt oder die freien Sulfosäuren mit Thonerdehydrat behandelt.

β-Naphtol-3-7-disulfosäure (δ). Entsteht nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 44070, S. 152, beim Behandeln von β-Naphtol-7-monosulfosäure mit 3 bis 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wobei sich je nach der Dauer des Erhitzens auch etwas 1-3-7-Trisulfosäure bildet, oder aus letzterer bei kurzem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (Dressel und Kothe, Ber. 27, 1207). Charakteristisch ist das selbst in kochendem Wasser schwer lösliche (1 : 180) Baryumsalz, $C_{10}H_5OH(SO_3)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$. Das neutrale Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht, in 80 proc. Alkohol schwer löslich (1 : 100). Die Lösungen fluoresciren grün. Die Azoderivate der Säure sind im Allgemeinen etwas blaustichiger gefärbt und schwerer löslich als die der isomeren R-Säure.

Beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht β-Naphtylamin-3-7-disulfosäure, D. R.-P. Nr. 46711, S. 550, beim Schmelzen mit Aetznatron fast ausschliesslich 2-7-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure, D. R.-P. Nr. 57166, beim Sulfuriren treten Sulfogruppen in 1 und 6.

β-Naphtol-6-8-disulfosäure (G, γ). Die Säure ist in der Sulfurirungsmischung des D. R.-P. Nr. 3229, S. 87, neben R-Säure enthalten und bildet sich darin durch weitergehende Sulfurirung zunächst gebildeter Croceïnsäure. Die für die Darstellung der R-Säure günstigste Temperatur, 100 bis 120°, bedingt jedoch gleichzeitig unter Entwickelung von etwas schwefliger Säure die Bildung kleiner Mengen brauner Oxydationsproducte, von welchen sich zwar die R-Säure, nicht aber die G-Säure trennen lässt, und es bedurfte eines längeren Studiums, um die Säure in demjenigen Grade von Reinheit technisch zu gewinnen, wie er für die Verarbeitung auf Azofarbstoffe unbedingt nothwendig ist. Man erreicht dieses Ziel, wenn man β-Naphtol unter Bedingungen sulfurirt, unter denen sich zunächst vorwiegend Croceïnsäure bildet, d. h. bei mässiger Temperatur (50 bis 60°); letztere geht dann bei längerer Einwirkung in G-Säure über und zwar wesentlich leichter als die gleichzeitig vorhandene Schäffer'sche Säure in R-Säure. Nach

längerer Einwirkung enthält die Mischung vorwiegend G-Säure neben etwas Schäffer'scher Säure, vergl. hierüber die ausführlichen Angaben des D. R.-P. Nr. 36491, S. 127. Zur Trennung der G-Säure von R-Säure benutzte man anfänglich die verschiedene Löslichkeit ihrer Natronsalze in Alkohol, D. R.-P. Nr. 3229 (eine partielle Abscheidung der R-Säure ist auch in Folge der Schwerlöslichkeit ihres sauren Natronsalzes in Kochsalzlösung möglich), doch ist die so darstellbare Säure noch ziemlich unrein und fand keine Verwendung. Die Einführung der reinen Säure in die Farbentechnik ist das Verdienst von L. Cassella und Co. (D. R.-P. Nr. 36491); aus der Sulfurirungsmischung lässt sich der grössere Theil der Schäffer'schen Säure durch Aussalzen entfernen, der Rest durch eine geeignete Diazoverbindung herauscombiniren.

Die Darstellung der G-Säure aus der entsprechenden β-Naphtylamin-6-8-disulfosäure durch Diazotiren und Verkochen (D. R.-P. Nr. 35019, S. 126) hat gegenwärtig kein technisches Interesse mehr.

In ihren Eigenschaften unterscheidet sich die G-Säure von der R-Säure und der Schäffer'schen Säure zunächst durch die grössere Löslichkeit ihrer Salze; ihr Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und gestattet eine Trennung von R-Säure (Griess, Ber. **13**, 1957), ihr neutrales Natriumsalz, weisse rhombische Täfelchen oder Prismen, leicht löslich in Wasser; das Kaliumsalz, schwerer löslich, wird von Alkohol in der Hitze aufgenommen, doch werden die Löslichkeitsverhältnisse schon durch geringe Verunreinigungen, wie sie die von Griess nach dem D. R.-P. Nr. 3229 dargestellten Präparate zweifellos enthielten, wesentlich modificirt und speciell bei einem ganz reinem Natriumsalz G sind die Löslichkeitsdifferenzen hinsichtlich Alkohol gegen R-Salz sehr unbedeutend. Die Salze fluoresciren namentlich in alkalischer Lösung intensiv blaugrün.

Sehr charakteristisch auch für die reine Säure ist ihr Verhalten zu Diazoverbindungen im Vergleich zu R-Säure oder Schäffer'scher Säure. Als Derivat der Croceïnsäure vereinigt sich G-Säure damit nur langsam und einigermaassen vollständig nur in concentrirter Lösung zu Farbstoff und reagirt in verdünnter mit einigen Diazoverbindungen, z. B. Naphthionsäure überhaupt gar nicht, ein Verhalten, dass ein bequemes Herauscombiniren der R-Säure und Schäffer'schen Säure gestattet. Die Azofarbstoffe der G-Säure zeigen durchgängig eine wesentlich gelbstichigere meist auch reinere Nuance als die R-Säure; sie sind leichter löslich und lassen sich häufig — namentlich bei Verarbeitung einer nicht ganz reinen G-Säure — nur schwierig durch Kochsalz, etwas leichter durch Chlorkalium aussalzen.

Die Säure findet technische Verwendung hauptsächlich zur Darstellung einiger rothen Wollazofarbstoffe (in Combination mit α-Naphtylamin, Naphthionsäure u. a.), ferner zur Gewinnung von β-Naphtylamin-6-8-disulfosäure, in welche sie beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck glatt übergeführt werden kann. Beim Schmelzen mit Aetznatron

entsteht zunächst 2-8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure, die bei weiterer Einwirkung in Oxytoluylsäure zerfällt (D. R.-P. Nr. 81333, S. 480). Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder durch Natriumamalgam wird zunächst die Sulfogruppe 8 eliminirt, bei weiterem Sulfuriren bildet sich β-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure.

β-Naphtol-4-7-disulfosäure, D. R.-P. Nr. 77866, S. 371.

β-Naphtol-4-8-disulfosäure C, D. R.-P. Nr. 65997, S. 229.

Beide technisch nicht verwendete Säuren lassen sich aus den entsprechenden β-Naphtylamindisulfosäuren durch Diazotiren und Verkochen darstellen. Die Kenntniss derselben basirt vorläufig auf den Angaben der genannten Patente. Disulfosäure C geht beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in β-Naphtol-4-monosulfosäure (D. R.-P. Nr. 78603, S. 381) über. Als m-Derivate liefern beide Säuren beim Erhitzen mit Anilin Diphenyl-1-3-naphtylendiaminsulfosäuren (D. R.-P. Nr. 77866, S. 371).

β-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure bildet sich nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 22038, S. 95, als einziges Product der Sulfurirung von β-Naphtol mit 4 bis 5 Thln. 20 proc. Anhydrid bei 140 bis 150°. Zweckmässig verwendet man aber eine etwas stärkere (40 proc.) Säure, die das gleiche Resultat bei niederer Temperatur (120°) ergiebt. (Nietzki, Chem.-Ztg. 1891, S. 296; Levinstein, Ber. **16**, 462; Limpach, Ber. **16**, 726.) In letzterem Fall entsteht eine kleine Menge eines 2-3-Sultons, $C_{10}H_5\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{SO_2}\!>(SO_3H)_2$, das sich als sandiges Krystallpulver beim Versetzen der Sulfurirungsmasse mit 3 Thln. Eis ausscheidet, in alkalischer Lösung nicht fluorescirt, sich nicht mit Diazoverbindungen vereinigt und beim Erwärmen mit Alkalien unter Wasseraufnahme leicht in die Naphtoltrisulfosäure übergeht.

Letztere zeigt in alkalischer Lösung eine intensive rein grüne Fluorescenz. Eisenchlorid färbt die neutrale Lösung intensiv violett. Die Salze sind durchgängig in Wasser sehr leicht löslich, das Natronsalz aus concentrirter Lösung zum Theil aussalzbar. Diazoverbindungen combiniren langsam.

Durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck bildet sich β-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure. In der Natronschmelze entsteht vorwiegend (70 Proc.) 2-8-Dioxynaphtalin-3-6- neben 30 Proc. 2-3-Dioxynaphtalin-6-8-disulfosäure. Die Säure ist von untergeordneter technischer Bedeutung.

β-Naphtol-1-3-7-trisulfosäure entsteht als ausschliessliches Product der Einwirkung von 3 Thln. 25 proc. rauchender Schwefelsäure auf β-naphtol-7-monosulfosaures Natrium bei 80 bis 90°. Die neutralen Natrium- und Baryumsalze sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol kaum löslich. Die Lösungen fluoresciren schön bläulichgrün und werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Diazoverbindungen sind ohne Einwirkung, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird

die Sulfogruppe 1 sehr leicht abgespalten, beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht die entsprechende β-Naphtylamintrisulfosäure, beim Sulfuriren tritt eine Sulfogruppe in 3, resp. 6. (Dressel und Kothe, Ber. 27, 1207. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Patentanm. F. 6991 vom 14. August 1893 — versagt.)

β-Naphtol-3-6-7-trisulfosäure wurde durch ein- bis zweistündiges Kochen der 1-3-6-7-Tetrasulfosäure mit 10proc. Salzsäure erhalten. Charakteristisch ist das durch verdünnte Mineralsäuren nicht zersetzbare Natronsalz, $C_{10}H_4OH(SO_3Na)_3$, feine Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser, schwerer in Kochsalz und Salzsäure, unlöslich in Alkohol; heisse Lösungen des schwerlöslichen Baryumsalzes erstarren beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte. Eisenchlorid färbt violett, die alkalischen Lösungen der Salze fluoresciren grün, Diazoverbindungen combiniren zu meist schwer löslichen Azofarbstoffen. (Dressel u. Kothe, l. c.; D. R.-P. Nr. 78569, S. 377.)

β-Naphtol-1-3-6-7-tetrasulfosäure entsteht als einziges Endproduct der Sulfurirung bei achtstündigem Erhitzen von β-naphtol-7-monosulfosaurem Natrium mit 4 Thln. 40proc. Anhydrid auf 120 bis 130°. Giebt ein leicht lösliches Natriumsalz, ein selbst in kochendem Wasser schwer lösliches, sandiges Baryumsalz, $C_{10}H_3(OH)(SO_3)_4Ba_2$, combinirt nicht mit Diazoverbindungen, fluorescirt in alkalischer Lösung stark bläulich grün und verliert beim Erwärmen mit Säuren leicht die Sulfogruppe 1.

Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalinderivate.

Die technisch wichtigsten Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren standen bereits Anfangs der achtziger Jahre der Farbenindustrie zur Verfügung; ihre Darstellungsmethoden waren im Wesentlichen ausgearbeitet, ihre Verwerthbarkeit für die Azofarbenindustrie eingehend untersucht. In der Entwickelung dieses Industriezweiges ist nach diesem Zeitpunkt eine gewisse Stagnation nicht zu verkennen; dieselbe nahm einen neuen Aufschwung erst mit der Entdeckung der direct ziehenden Benzidindisazofarbstoffe 1883, namentlich aber durch die Einführung der Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalinderivate.

Einige dieser Verbindungen waren allerdings schon seit längerer Zeit bekannt (wie z. B. 2-7-Dioxynaphtalin, 1-5- und 1-8-Diamidonapthalin u. A.), hatten sich aber für die Darstellung von Azofarben wenig geeignet erwiesen. An eine technische Darstellung der zahlreichen Isomeren konnte aber erst geschritten werden, nachdem durch langjährige Vorarbeiten die Constitutionsverhältnisse der einfacheren Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren klargestellt waren und Methoden für deren Reindarstellung vorlagen. In noch höherem Grade als bei diesen, die in den meisten Fällen das Ausgangsproduct für die Di-

substitutionsproducte bilden, erwies es sich hier als nothwendig, möglichst einheitliche Verbindungen frei von Isomeren zu verarbeiten, da die Stellung der NH_2- und OH-Gruppen zu einander von weit grösserem Einfluss auf Nuance und Eigenschaften der abgeleiteten Farbstoffe ist, als die Isomerie der Sulfogruppen in Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren.

Für die Darstellung dieser Verbindungen kommen in erster Linie dieselben wenigen Umsetzungen in Betracht, die bei den Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren Anwendung finden. Vor Allem der Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl bei der Einwirkung von Aetznatron bei höherer Temperatur (Natronschmelze).

Wie sich hierdurch Naphtalinsulfosäuren in Naphtole, resp. Naphtolsulfosäuren überführen lassen, so entstehen aus letzteren bei fortgesetzter Einwirkung Dioxynaphtaline, resp. Dioxynaphtalinsulfosäuren, aus Naphtylaminsulfosäuren Amidonaphtole, resp. Amidonaphtolsulfosäuren:

$$C_{10}H_6{}^{OH}_{SO_3H} + NaOH = C_{10}H_6(OH)_2 + NaSO_3H$$

$$C_{10}H_5{}^{OH}_{(SO_3H)_2} + NaOH = C_{10}H_5{}^{(OH)_2}_{SO_3H} + NaSO_3H$$

$$C_{10}H_6{}^{NH_2}_{SO_3H} + NaOH = C_{10}H_6{}^{NH_2}_{OH} + NaSO_3H$$

$$C_{10}H_5{}^{NH_2}_{(SO_3H)_2} + NaOH = C_{10}H_5\begin{matrix}NH_2\\OH\\SO_3H\end{matrix} + NaSO_3H.$$

Ueber den Verlauf dieser Reactionen liegt bereits ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial vor, das gewisse Gesetzmässigkeiten erkennen lässt und gestattet, mit grosser Wahrscheinlichkeit das Ergebniss der Natronschmelze für eine Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäure von bekannter Constitution vorherzusagen.

Beim Verschmelzen von Naphtalinpolysulfosäuren werden zuerst die α-Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt. Dasselbe findet auch bei Naphtol- und Naphtylaminsulfosäure statt, doch macht sich hier ausserdem noch der Einfluss der Hydroxyl- oder Amidogruppe bemerkbar, die die Festigkeit der Sulfogruppen verschiedener Stellung wesentlich modificiren.

Am leichtesten und glattesten und unter allen Umständen zuerst wird in α-Naphtol- und α-Naphtylaminsulfosäuren (die sich in dieser Hinsicht ziemlich gleich verhalten) die (Peri-)Sulfogruppe 8 gegen Hydroxyl ausgetauscht; in der Leichtigkeit des Ersatzes folgt die Sulfogruppe 5, die Parasulfogruppe 4 wird dagegen kaum angegriffen, es gelingt technisch nicht, auf diesem Wege 1-4-Dioxy- oder Amidooxynaphtalinderivate aus α-Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäuren darzustellen, letztere verlieren in der Natronschmelze bei höherer Temperatur die Amido-, aber nicht die Sulfogruppe und gehen in die entsprechenden α-Naphtolsulfosäuren über.

Dieselbe Festigkeit zeigt von β-Sulfogruppen die der Orthostellung 2. Die übrigen 3, 6 und 7 werden leichter ersetzt, 3 anscheinend darunter am schwierigsten, sind sie gleichzeitig vorhanden, so giebt die Natronschmelze kein einheitliches Product, sondern eine Mischung von (überwiegenden) 1-6- und 1-7- mit 1-3-Dioxy- (Amidooxy-)naphtalinderivaten.

Die Reihenfolge der Festigkeitsverhältnisse der α-Naphtol- und α-Naphtylaminsulfosäuren wäre hiernach hinsichtlich der Sulfogruppen:

$$-SO_3H\ 8 < 5 < 6, 7 < 3 < 2, 4.$$

Praktisch bleiben die Ortho- und Parasulfogruppen in der Natronschmelze unangegriffen.

Bei den β-Naphtol- und β-Naphtylaminsulfosäuren liegen die Verhältnisse ähnlich; auch hier werden etwa vorhandene α-Sulfogruppen in der Natronschmelze leichter eliminirt als β-Sulfogruppen, 4 anscheinend etwas leichter als 5 und 8. In der β-Stellung ist die Sulfogruppe 7 etwas weniger fest gebunden als 3, sehr schwer ersetzbar ist auch hier die Orthosulfogruppe 1 und die Sulfogruppe 6, welche sich in gewissem Sinne in der Parastellung zu 2 befindet, insofern sie räumlich am weitesten entfernt ist.

Die Reihenfolge bei den β-Naphtol- und Naphtylaminderivaten ist danach:

$$-SO_3H\,.\,4 < 5{,}8 < 7 < 3 < 1{,}6.$$

Neben dem Ersatz von Sulfogruppen durch Hydroxyl findet bei der Natronschmelze häufig noch eine Nebenreaction statt; beim Verschmelzen von Naphtylaminsulfosäuren wird häufig bei zu hoher Temperatur namentlich aus α-Naphtylaminsulfosäuren gleichzeitig Ammoniak abgespalten und statt der erwarteten Amidonaphtolsulfosäuren resultiren Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Ferner erhält man bei 1-3-Derivaten bei zu weit gehender Einwirkung an Stelle der intermediär gebildeten 1-3-Dioxy- und Amidooxysäuren, unter Aufspaltung der einen Naphtalinhälfte, o-Toluylsäure oder deren Oxyderivate.

Die mittelst der Natronschmelze darstellbaren zahlreichen Dioxynaphtalin- und Amidonaphtolsulfosäuren lassen sich in den meisten Fällen mit Hülfe der bei den Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren ausführlich besprochenen Reactionen leicht in einander und in andere Derivate überführen.

Dioxynaphtalinsulfosäuren entstehen aus Amidonaphtolsulfosäuren durch Diazotiren und Verkochen, oder besser durch Erhitzen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien auf höhere Temperatur. Durch letztere hydrolytische Reaction, die event. auch schon in der Natronschmelze eintreten kann, wird namentlich eine α-Amidogruppe leicht in Hydroxyl umgewandelt.

Umgekehrt gehen Dioxynaphtalin- in Amidonaphtolderivate über, wenn sie mit concentrirtem Ammoniak unter Druck auf höhere

Temperatur erhitzt werden; wie bei den Naphtolsulfosäuren, gelingt der Ersatz des Hydroxyls durch NH_2 glatt gewöhnlich nur, wenn sich dasselbe in der β-Stellung befindet (eine Ausnahme machen 1-3-Derivate, s. unten). Liegt ein $\beta\beta$-Dioxynaphtalinderivat vor, so kann auch das zweite Hydroxyl durch NH_2 ersetzt werden, es entsteht ein

Diamidonaphtalin-(Naphtylendiamin-)derivat. Für die Darstellung dieser wichtigen Verbindungen sind indessen noch zwei weitere Wege zugänglich, die zum Ziel führen, wenn es sich um die Gewinnung von $\alpha\alpha$- oder $\alpha\beta$-Naphtylendiaminen handelt. Beim Dinitriren von Naphtalin- und Naphtalinsulfosäuren entstehen vorwiegend 1-8-, 1-5- und 1-6-Dinitroderivate (vergl. Tabelle S. 513, 514), die bei der Reduction mit Eisen und Säure glatt in die entsprechenden Naphtylendiamine, resp. Naphtylendiaminsulfosäuren übergehen. Diese Methode ist namentlich für die technische Darstellung der **1-8-** und **1-5-**Derivate von Wichtigkeit.

Durch eine eigenthümliche, nur auf diese Isomeren anwendbare Reaction sind neuerdings auch die **1-3-**Naphtylendiaminsulfosäuren technisch leicht zugänglich geworden. Sie entstehen, wie es scheint, ausnahmslos beim Erhitzen von 1-3-Naphtol-(Naphtylamin-)sulfosäuren mit Ammoniak auf höhere Temperatur, wobei die m-Sulfogruppe als schweflige Säure abgespalten und (zugleich mit der Hydroxylgruppe) durch die Amidogruppe ersetzt wird. Bei Einwirkung von Anilin, Toluidin etc. bilden sich die entsprechenden phenylirten etc. 1-3-Naphtylendiaminderivate.

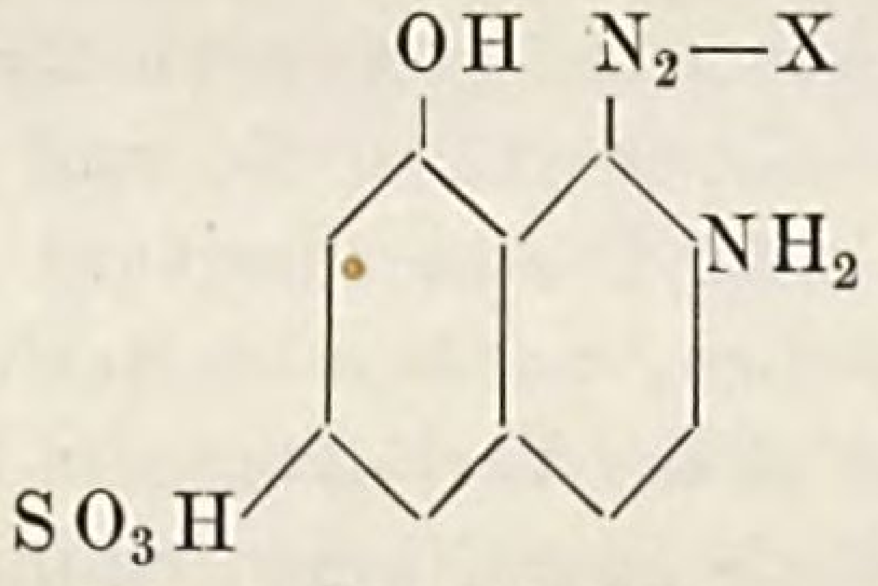
In den nach obigen Methoden darstellbaren Naphtylendiaminsulfosäuren lassen sich die Amidogruppen in bekannter Weise partiell oder vollständig in Hydroxylgruppen umwandeln; es entstehen dabei die entsprechenden Amidonaphtol-, resp. Dioxynaphtalinsulfosäuren, die häufig technisch auf diesem Wege am bequemsten gewonnen werden.

Völlig abweichend verläuft die Darstellung der **1-2-** und **1-4-** (Ortho- und Para-) Dioxy-, Amidooxy- und Diamidoderivate. Die Natronschmelze führt hier, wie hervorgehoben, zu keinem technisch brauchbaren Resultat; dagegen lassen sich diese Verbindungen leicht und quantitativ gewinnen, wenn man Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäuren zunächst nitrosirt oder mit Diazoverbindungen combinirt und die entstandenen Nitroso- oder Azoderivate reducirt; es entstehen hierbei aus Naphtylaminderivaten 1-2- oder 1-4-Naphtylendiamine, aus Naphtolderivaten 1,4- oder 1-2-Amidonaphtole. Namentlich letztere lassen sich leicht in die entsprechenden Dioxyverbindungen (Naphtohydrochinone) überführen.

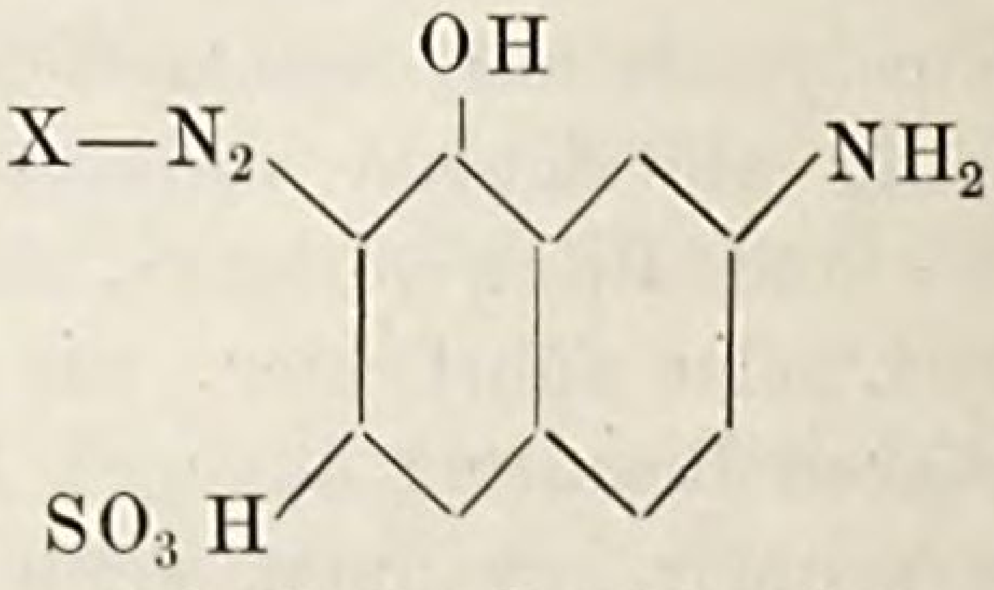
Für die Ermittelung der Constitution, resp. Stellung eines Disubstitutionsproductes ist die als Ausgangsmaterial dienende Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäure entscheidend und nach dem, was oben über den Verlauf der einzelnen Reaction gesagt ist, auch häufig ausreichend. Nach den bisherigen Beobachtungen treten Umlagerungen

hierbei niemals ein und man kann mit Sicherheit annehmen, dass beispielsweise ein durch die Natronschmelze eingeführtes Hydroxyl sich an der Stelle der vorher vorhandenen Sulfogruppe befindet. In manchen Fällen ist es zur Bestimmung der Isomerie der OH- und NH_2-Gruppen angezeigt, die betreffende Verbindung (bei Sulfosäuren nach Eliminirung der Sulfogruppen durch Hydrolyse oder Natriumamalgam) in das zugehörige Dichlor- oder Diamidonaphtalin überzuführen, welche gegenwärtig sämmtlich dargestellt, in ihrer Constitution bestimmt und in ihren Eigenschaften charakterisirt sind.

Verwendung. Vor den Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren sind die Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalinderivate durchgängig durch eine grosse Intensität (Farbstärke) der von ihnen abgeleiteten Azofarbstoffe ausgezeichnet. Die einzelnen Isomeren unterscheiden sich ferner von einander durch sehr verschiedene Nuance — die einfachen Azoderivate der 1-3-Dioxynaphtalinsulfosäuren sind beispielsweise gelb, die entsprechenden der 1-8-Reihe blauroth — so dass durch die Einführung dieser Verbindungen die Farbenscala der Azofarbstoffe in erwünschter Weise erweitert und vervollständigt werden konnte. Es gelang mit ihrer Hülfe zuerst rein blaue, grünblaue und grüne Azofarbstoffe herzustellen. Die Mannigfaltigkeit wird hierbei um so grösser, weil es bei Amidonaphtolsulfosäuren häufig gelingt, von einer Verbindung zwei ganz verschiedene Reihen von Azoderivaten abzuleiten. Je nach den Versuchsbedingungen wirkt nämlich hier entweder die Hydroxylgruppe oder Amidogruppe orientirend auf den Eintritt eines Diazorestes. So entstehen bei Combination von γ-Amidonaphtolsulfosäuren mit Diazoverbindungen in schwach saurer Lösung Oxynaphtylaminazofarbstoffe, in schwach alkalischer dagegen Amidonaphtolazofarbstoffe:



Saure Combination.

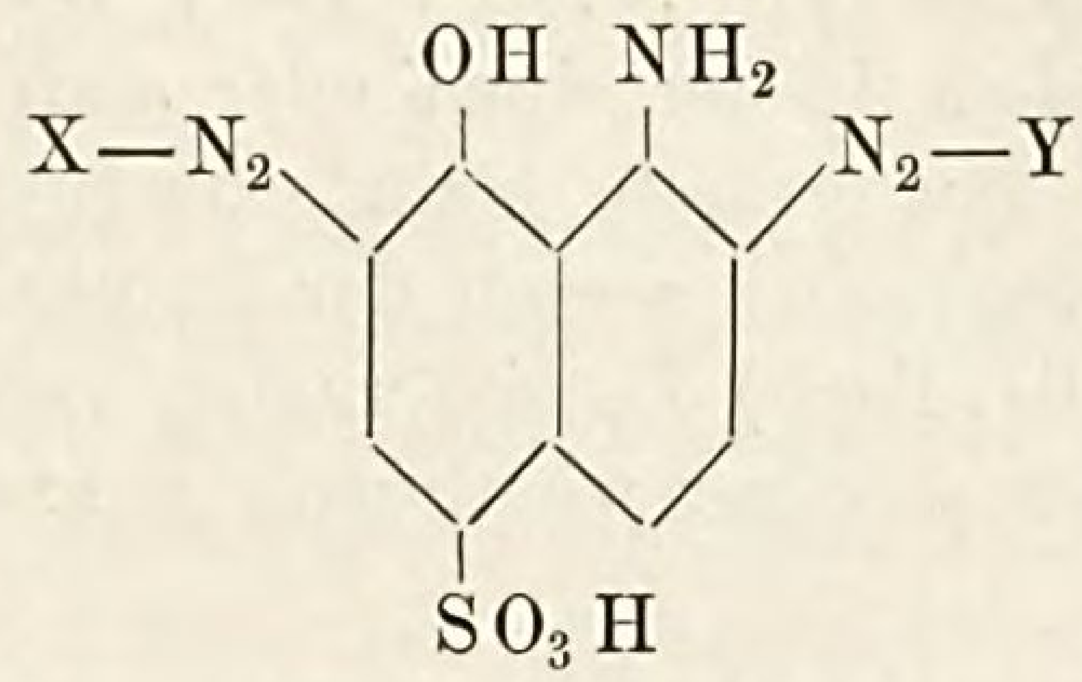


Alkalische Combination.

Die so darstellbaren zwei Reihen von Monoazofarbstoffen differiren häufig in ihren Eigenschaften wesentlich unter einander.

Eine ganze Anzahl von Amidonaphtol- (Dioxynaphtalin-, Naphtylendiamin-)sulfosäuren gestattet die Darstellung einer dritten Reihe von Disazofarbstoffen, die sich durch Einwirkung von zwei Molecülen einer und derselben Diazoverbindung oder zweier verschiedener erhalten lassen und meist durch eine sehr intensive und dunkle Nuance (blauschwarz, violettschwarz) ausgezeichnet sind. Die Fähigkeit, derartige Disazoderivate zu liefern, besitzen allerdings nicht alle derartigen Verbindungen, nicht einmal alle Amidonaphtolsulfosäuren, welche zwei

Reihen von Monoazofarbstoffen geben; so zeigt sie die obige γ-Amidonaphtolsulfosäure nicht, die isomere 1-8-Amidonaphtol-5-monosulfosäure dagegen in hohem Grade:



Diese Eigenschaft wird offenbar bedingt durch die Stellung der substituirenden Gruppen, doch ist auch die Art und Weise der Combination, sowie die Natur der combinirenden Diazoverbindung von Einfluss, von denen einige leicht, andere schwer oder gar nicht zweimal combiniren. Diese noch ungenügend erforschten Verhältnisse dürften wohl auf sterische Ursachen zurückzuführen sein.

Eine vierte Reihe von Azo- (und Disazo-) farbstoffen lassen sich aus Amidonaphtolen und Naphtylendiaminen herstellen durch Diazotiren und Combination mit anderen Phenolen, Aminen oder deren Sulfosäuren.

Diese in den Ergebnissen fast unübersehbare Mannigfaltigkeit der Verwendung wird noch dadurch vermehrt, dass sich die Monoazoderivate gewisser Amidonaphtol- und Naphtylendiaminsulfosäuren noch in anderer Weise in Disazofarbstoffe überführen lassen. Befinden sich die Azo- und die Amidogruppe in verschiedenen Benzolkernen, so lässt sich letztere diazotiren und der entstehende Monodiazoazofarbstoff zu einem neuen Disazofarbstoff combiniren — eine Operation, die auch auf der Faser vorgenommen werden kann und vielfache Verwendung in der Färberei findet.

Die schon sehr zahlreich dargestellten Verbindungen dieser Kategorie besitzen naturgemäss nicht sämmtlich die gleiche Bedeutung für die Farbenindustrie. Die Dioxynaphtaline, Amidonaphtole und Naphtylendiamine selbst lassen sich ihrer verhältnissmässig leichten Zersetzlichkeit wegen technisch häufig nicht bequem darstellen und finden eine beschränkte Verwendung — am meisten noch 2-7-Dioxynaphtalin als Ausgangsmaterial für einige Chinonimidfarbstoffe (Muscarin), 1-6- und 1-7-Amidonaphtol zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser im Cattundruck, 1-5-Naphtylendiamin für Disazofarbstoffe.

Beständiger und leichter darstellbar sind die Dioxynaphtalin-, Amidonaphtol- und Naphtylendiaminsulfosäuren.

Unter diesen sind die 1-2- und 1-4-Verbindungen für die Fabrikation von Azofarbstoffen vorläufig werthlos, da es bisher nicht (oder bei Orthoderivaten schwierig) gelungen ist, sie mit Diazoverbin-

dungen zu combiniren. Dagegen dienen einige 1-2-Dioxynaphtalinsulfosäuren als Ausgangsproduct zur Darstellung einiger Chinonimidfarbstoffe (Brillantalizarinblau).

Die übrigen isomeren 1-3-, 1-5-, 1-6-, 1-7- und 1-8-Derivate werden fast ausschliesslich in der einen oder anderen Weise auf Azofarbstoffe verarbeitet. Das grösste technische Interesse beanspruchen von diesen wieder (vornehmlich wegen der Reinheit der Nuance ihrer Azoderivate) einige 1-8-(Peri-) Verbindungen, von denen gegenwärtig folgende (neben anderen weniger wichtigen) in erster Linie zu nennen wären:

1-8-Dioxynaphtalin-4-monosulfosäure S,
1-8-Dioxynaphtalin-2-4-disulfosäure S,
1-8-Dioxynaphtalin-3-6-disulfosäure (sogenannte Chromotropsäure),
1-8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure S,
1-8-Amidonaphtol-2-4-disulfosäure,
1-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure H,
1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure K,
1-8-Diamidonaphtalin-3-6-disulfosäure.

Ferner:

2-8-Amidonaphtol-6-monosulfosäure γ,
1-5-Diamidonaphtalin-3-7-disulfosäure und einige isomere
1-3-Diamidonaphtalinsulfosäuren.

Die Literatur über diese Verbindungen ist vorläufig fast vollständig auf die hier wiedergegebenen Patente beschränkt, weshalb die einzelnen Verbindungen im Nachstehenden hinsichtlich ihrer genetischen Verhältnisse vornehmlich nur tabellarisch behandelt werden.

1-2-(Ortho-)derivate.

Am leichtesten zugänglich von diesen Verbindungen sind die 1-2-Amidooxy-, resp. 1-2-Oxyamido- (und Diamido-) naphtalinderivate, welche zugleich das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Dioxynaphtalin- und Naphtochinonderivate bilden. Sie entstehen glatt und quantitativ bei der Reduction von o-Nitroso-α- und -β-naphtolen oder Naphtolsulfosäuren oder von o-Azofarbstoffen des α- und β-Naphtols, α- und β-Naphtylamins und deren Sulfosäuren. Abweichend hiervon erhält man die Aether des 1-2-Amidonaphtols durch Nitriren und Reduction der β-Naphtoläther.

Die Ueberführung der o-Amidonaphtol- in Dioxynaphtalinderivate kann nach zwei Methoden vorgenommen werden: die α-Amido-β-naphtolsulfosäuren verlieren am leichtesten von allen α-Naphtylaminderivaten die Amidogruppe. Während im Allgemeinen α-Naphtylaminsulfosäuren erst bei circa 180 bis 200° durch Erhitzen mit Wasser in Naphtolsulfosäuren übergehen, tauschen diese α-Naphtylamin-2-oxy-sulfosäuren

ihre Amidogruppe gegen Hydroxyl bereits beim Erwärmen auf dem Wasserbade aus. Ihre Festigkeit wird durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe in denselben Benzolkern wesentlich herabgedrückt, was auch aus dem sehr ähnlichen Verhalten der 1-3-Amidonaphtolsulfosäuren hervorgeht.

Die zweite Methode zur Darstellung der 1-2-Dioxyderivate basirt auf der leichten Ueberführbarkeit der o-Amidonaphtol in β-Naphtochinonderivate durch saure Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure, Eisenchlorid, Bromwasser). Letztere lassen sich leicht zu Naphtohydrochinonderivaten reduciren nnd sind überdies auch als solche zur Darstellung von Farbstoffen zu verwerthen.

Die o-Derivate gehören zu den reactionsfähigsten und leichtest zersetzlichen Verbindungen der Naphtalinreihe. Sie sind namentlich in alkalischer Lösung sehr unbeständig und werden schon durch den Sauerstoff der Luft in zum Theil charakteristisch gefärbte, complicirte Oxydationsproducte übergeführt. Zum Theil aus diesem Grunde sind sie für die Azofarbenfabrikation ohne Bedeutung; sie combiniren entweder gar nicht (Amidooxy- und Diamidoderivate) oder nur unter ganz besonderen Bedingungen mit Diazoverbindungen (Dioxyderivate). Dagegen eignen sie sich, namentlich einige Dioxynaphtalinsulfosäuren, zur Darstellung von Chinonimidfarbstoffen, welche wegen der Orthostellung der beiden Hydroxylgruppen beizenfärbende Eigenschaften (Brillantalizarinblau) besitzen.

1-2-Dioxynaphtalin. Darstellung durch Reduction von β-Naphtochinon mit Jodwasserstoff, bequemer mit schwefliger Säure (Liebermann und Jacobsen, Ann. **211**, 58), silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt circa 60°; die wässerige Lösung wirkt stark ätzend, die alkalische färbt sich an der Luft intensiv grün. Diacetylverbindung: Schmelzpunkt 110°. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitro-β-naphtochinon; vereinigt sich in schwach essigsaurer Lösung mit einigen Diazoverbindungen zu beizenfärbenden Azofarbstoffen (Witt, D. R.-P. Nr. 49979), die indessen ohne technische Verwendung sind. Oxydationsmittel führen die Verbindung glatt in

β-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ über (Zinke, Ann. **268**, 275). Dasselbe lässt sich bequemer bei der Oxydation von 1-2-Amidonaphtol in kalter, saurer Lösung mit Eisenchlorid oder Chromsäuremischung (Stenhouse und Groves, Ann. **194**, 202; Liebermann und Jacobsen, Ann. **211**, 49; Grandmougin und Michel, Ber. **25**, 982) erhalten. In fast quantitativer Ausbeute entsteht es aus β-Naphtol nach folgender, auch technisch bequemer Methode (K. Lagodzinski und Hardine, Ber. **27**, 3076):

50 g β-Naphtol werden in 14 g Aetznatron und 500 g Wasser gelöst, 25 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser zugesetzt und nach Zugabe von circa 500 g Eis unter Rühren mit 700 ccm einer 10 proc. Schwefelsäure angesäuert. Das als hellgrünlichgelber Niederschlag

abgeschiedene Nitrosonaphtol wird nach zwei- bis dreistündigem Stehen filtrirt, gut ausgewaschen, mit 300 ccm einer 10 proc. Natronlauge übergossen, auf circa 1200 ccm verdünnt und auf dem Wasserbade durch einen kräftigen Strom Schwefelwasserstoff reducirt, bis sich das Amidonaphtol in weissen Kryställchen abscheidet. Letztere werden filtrirt, in 700 ccm 70 bis 80° warmer 5 proc. Schwefelsäure gelöst, vom Schwefel abfiltrirt, mit derselben Menge Säure nachgewaschen und schliesslich das schwefelsaure Amidonaphtol nach Abkühlen durch Eisstücke mit einer Lösung von 35 g $K_2Cr_2O_7$ oxydirt, wobei sich das Naphtochinon in Form feiner, orangegelber Nadeln ausscheidet. Ausbeute 47,5 g.

H. Erdmann (Anleitung zur Darstellung organischer, chemischer Präparate, S. 200) empfiehlt 150 g salzsaures Amidonaphtol in 500 g Wasser + 140 ccm Schwefelsäure aufzuschlämmen und bei Gegenwart von Eis mit einer Lösung von 75 g Kaliumbichromat in 750 ccm Wasser zu oxydiren. Aehnlich sind die Angaben von Stenhouse und Groves, l. c., Liebermann und Jacobsen, Groves (Chem. Soc. **45**, 298), welcher eine angesäuerte Lösung von salzsaurem Amidonaphtol in der Kälte in 12 bis 14 Thln. einer 10 proc. Eisenchloridlösung einlaufen lässt.

β-Naphtochinon bildet kleine rothe Nadeln oder hellorangefarbene Blättchen, die sich bei circa 115 bis 120° unter Schwärzung zersetzen. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr schwer im Wasser und Ligroin. Geruchlos, nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, leicht zersetzlich und, wenn nicht rein, schwierig umzukrystallisiren. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe unter Zersetzung, in wässeriger schwefliger Säure unter Bildung von Dioxynaphtalin.

Von technischem Interesse sind einige Reactionen des β-Naphtochinons, bei welchen auf Grund seiner oxydirenden Eigenschaften eine Vereinigung mit anderen Substanzen stattfindet. So erhält man bei Einwirkung von Natriumbisulfit unter intermediärer Bildung eines Additionsproductes 1-2-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 70867, S. 280) mit Natriumthiosulfat 1-2-Dioxynaphtalinthiosulfosäure (D. R.-P. Nr. 71314, S. 288), mit mässig verdünnter Schwefelsäure condensirt es sich in analoger Weise mit sich selbst zu dem sogenannten Dinaphtylchinhydron, das zur Darstellung von Beizenfarbstoffen vorgeschlagen wurde.

Mit primären aromatischen Basen entstehen Chinonanilide und Chinondianilide, mit Hydroxylamin β-Nitroso-α-naphtol und Naphtolchinondioxim, mit Phenylhydrazin α-Naphtolazobenzol. Mit Phenolen (Pyrogallol, Resorcin, α-Naphtol) condensirt es sich bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure zu 1-2-Dioxynaphtylphenyläthern, die als Beizenfarbstoffe vorgeschlagen wurden. (Blumenfeld und Friedländer, Ber. **30**, 1464.)

1-2-Amidonaphtol. Darstellung durch Reduction von Nitroso-β-Naphtol mit Natronlauge und Schwefelwasserstoff (siehe Naphtochinon) oder mit Zinnchlorür (circa 3 Thle.) und Salzsäure. Aus der farblosen heissen Lösung lässt sich in letzterem Falle das salzsaure Salz durch Zusatz concentrirter Salzsäure fast vollständig abscheiden. Dieselbe Verbindung entsteht bei der Reduction sämmtlicher β-Naphtolazofarbstoffe — am bequemsten aus käuflichem Naphtolorange (II) durch Eintragen in circa 3 Thle. Zinnchlorür, Erwärmen bis zur völligen Entfärbung und Zusatz von concentrirter Salzsäure. (Gleichzeitig gebildete Sulfanilsäure bleibt in Lösung.)

Das freie Amidonaphtol bildet weisse, luftempfindliche Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwierig in Aether. Das Sulfat ist schwer löslich, das salzsaure Salz, weisse Nadeln, die sich an der Luft violett färben, etwas leichter, fast unlöslich in starker Salzsäure, die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch dunkel, saure Oxydationsmittel führen es glatt in β-Naphtochinon über, Chlorkalk und Salzsäure in ein unbeständiges Chlorchinonimid. (Friedländer und Reinhardt, Ber. 27, 241.)

Es lässt sich weder diazotiren, noch mit Diazoverbindungen combiniren. Beide Eigenschaften besitzen die Aether des Amidonaphtols, die dieser Eigenschaften wegen technische Verwendung finden. 1-2-Amidonaphtoläthyläther (Aethoxy-α-naphtylamin) entsteht bei der Reduction des 1-Nitro-β-naphtoläthers, der sich fast ausschliesslich beim Nitriren von β-Naphtoläthyläther mit Salpetersäure und Eisessig (Wittkampf, Ber. 17, 393, oder nach den Angaben nachstehender Patentanm. C. 2883 vom 26. März 1889, L. Cassella & Co. [versagt]) (neben wenig 2-8- und 2-5-Verbindung) bildet.

17,2 kg β-Naphtoläthyläther (vergl. S. 572) werden bei 30 bis 40° in 50 kg Salpetersäure (40° B.) eingetragen, das gebildete Mononitroäthoxynaphtalin wird abfiltrirt und gewaschen, es besteht aus 2 Isomeren, von denen das vorzugsweise gebildete bei 105°, ein kleiner Theil bei 80° schmilzt. Für die technische Verwerthung ist die Trennung nicht immer erforderlich.

In derselben Weise werden erhalten α-Nitro-β-naphtolmethyläther (Schmelzpunkt 127°), α-Nitro-β-naphtolamyläther (Schmelzpunkt 58°), α-Nitro-β-naphtolbenzyläther (Schmelzpunkt 141°).

Die Aether des α-Naphtols verhalten sich analog. Werden diese Nitrokörper mit Reductionsmitteln behandelt, so tritt selbst bei Anwendung stark saurer Reagentien keine Verseifung ein und man erhält die Aether der Hydroxynaphtylamine.

108 kg α-Nitro-β-naphtoläthyläther werden in 300 Liter Alkohol gelöst, mit 180 kg Eisenspähnen versetzt und allmählig 350 kg Salzsäure (20° B.) zugegeben. Nach dem Abdestilliren des Alkohols nimmt man mit 2000 Liter kochendem Wasser auf, filtrirt und lässt erkalten, wobei sich das salzsaure Salz der neuen Base in farblosen Nadeln ab-

scheidet. Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich. Die freie Base schmilzt bei 50° und destillirt unzersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit violetter Fluorescenz.

Ihre Sulfosäuren lassen sich durch vorsichtiges Sulfuriren gewinnnen. Besser ist es, die Nitronaphtoläthersulfosäuren zu reduciren, die sehr leicht durch Behandeln der β-Naphtoläthersulfosäuren mit Salpetersäure erhalten werden. Letztere werden durch Aetherificiren der Naphtolsulfosäuren oder durch Sulfuriren der Naphtoläther dargestellt. (Mon. scient. 1889, 1466.)

Die Verbindung bildet rothblau fluorescirende, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 51°, Siedepunkt 300 bis 302°. Ihr Hydrochlorat ist in heissem Wasser leicht löslich, Acetylverbindung Schmelzpunkt 145°. (Gaess, Journ. f. pr. Chem. **43**, 28.) Ihre (Para-) Azoderivate unterscheiden sich von denen des α-Naphtylamins durch eine etwas blau-, bezw. grünstichigere Nuance. Sie dient zur Herstellung von Azofarbstoffen (als zweite Componente), sowie als sogenannter „Entwickler" bei diazotirbaren Baumwolldisazofarbstoffen.

In analoger Weise lässt sich durch Nitriren und Reduction die Verbindung $C_{10}H_6{}^{1\text{-}NH_2}_{2\text{-}OCH_2COOH}$ darstellen, welche leicht in ihr inneres Anhydrid $C_{10}H_6<^{NH}_{O.CH_2}>CO$ übergeht. Vergl. darüber D.R.-P. Nr. 58614, S. 210.

1-2-Oxyamidonaphtalin lässt sich wie die isomere Verbindung durch Reduction von 2-Nitroso-α-naphtol mit Zinnchlorür und Salzsäure etc. erhalten und in Form seines in Salzsäure schwer löslichen Hydrochlorats isoliren. (Liebermann, Ann. **183**, 248; Grandmougin und Michel, Ber. **25**, 975.) 2-1-Nitrosonaphtol lässt sich im Laboratorium ausser nach dem S. 61 angegebenen Verfahren frei von 4-Nitroso-α-naphtol gewinnen, wenn man α-Oxynaphtoësäure in Natronlauge löst, die Hälfte Natriumnitrit zusetzt und in $^1/_2$ proc. Lösung kalt ansäuert. (F. Reverdin und Ch. de la Harpe, Ber. **26**, 1280.) Von der isomeren Verbindung unterscheidet sich das β-Amido-α-Naphtol durch grössere Löslichkeit seiner Salze und grössere Zersetzlichkeit. Die alkalische Lösung scheidet an der Luft blaugrüne Häute eines complicirten Oxydationsproducts ab (sogenanntes Naphtochinonimid). Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid und Chromsäure, erzeugen nicht β-Naphtochinon, sondern einen braunen, amorphen Niederschlag,. (Di-β-naphtochinon?) dagegen bildet sich ersteres glatt bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die saure Lösung des Hydrochlorats in der Kälte. Beim Sulfuriren mit 5 Thln. 10 proc. rauchender Schwefelsäure in der Kälte entsteht 1-2-Oxyamidonaphtalin-4-sulfosäure. Die Verbindung findet keine technische Verwendung.

1-2-Diamidonaphtalin bildet sich bei der Reduction von o-Nitro-α- oder -β-naphtylamin (Lellmann und Remy, Ber. **19**,

803), von β-Naphtochinondioxim (Koreff, Ber. 19, 179) oder o-Nitroso-α-naphtylamin (Harden, Ann. 255, 148) und wird am bequemsten durch spaltende Reduction eines beliebigen Azoderivats des β-Naphtylamins (z. B. der Combination Sulfanilsäure + β-Naphtylamin) gewonnen. (Griess, Ber. 15, 2191; Bamberger und Schieffelin, Ber. 22, 1376. Vergl. ferner Lawson, Ber. 18, 800, 2423; Sachs, Ber. 18, 3129; Witt, Ber. 21, 3482).

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, silberglänzenden Blättchen, die sich an der Luft leicht färben (Schmelzpunkt 98°). Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht, in Salzsäure sehr schwer löslich. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung unter vorübergehender Grünfärbung einen braunen Niederschlag. Das Sulfat, weisse Blättchen, ist schwer löslich. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 234°.

Die Verbindung, die mit Diazoverbindungen nicht combinirt, mit salpetriger Säure keine Diazoverbindung liefert, zeigt gegen Diketone und Aldehyde die typischen Reactionen eines o-Diamins (Lawson, Ber. 18, 2425). Sie findet keine technische Verwendung.

1-2-Dioxynaphtalinsulfosäuren werden durch Reduction der aus 1-2-Amidonaphtolsulfosäuren erhältlichen Naphtochinonsulfosäuren mit schwefliger Säure, oder durch Erhitzen der Amidonaphtolsulfosäuren mit Wasser erhalten. Die Dioxynaphtalin-4-monosulfosäure entsteht auch durch Einwirkung von Bisulfit auf β-Naphtochinon (D. R.-P. Nr. 70867, S. 280). Sie sind durchgängig sehr leicht löslich, in alkalischer Lösung sehr oxydabel, in schwach essigsaurer Lösung vereinigen sie sich mit Diazoverbindungen zu beizenziehenden Azofarbstoffen, die jedoch keine Verwendung zu finden scheinen (D. R.-P. Nr. 49872); dagegen besitzen einige aus ihnen, wie aus den Naphtochinonsulfosäuren darstellbare Chinonimidfarbstoffe, technisches Interesse (D. R.-P. Nr. 83046, 84232, 84233, 84849).

Folgende Säuren, deren Abscheidung meist durch Aussalzen mit Chlorkalium erfolgen kann, sind nach obigen Methoden dargestellt und in der Literatur erwähnt:

1-2-Dioxy-4-monosulfosäure (Witt und Kaufmann, Ber. 24, 3163, D. R.-P. Nr. 70867, S. 280); 1-2-Dioxy-5-monosulfosäure (Witt, Ber. 24, 3157); 1-2-Dioxy-6-monosulfosäure (Witt, l. c., D. R.-P. Nr. 50506, S. 173); 1-2-Dioxy-7- und 8-monosulfosäure (Witt, l. c.); 1-2-Dioxy-, 3-6- und 6-8-disulfosäure (Witt, Ber. 21, 3480, 24, 3157; D. R.-P. Nr. 49857, S. 166). (Die in diesem Patent erwähnte Eigenschaft, ähnlich dem Tannin, Leimlösungen, sowie basische Farbstoffe zu fällen, findet keine technische Anwendung.)

Bei der Oxydation mit Salpetersäure, Brom- oder Bleisuperoxyd in der im D. R.-P. Nr. 50506, S. 173 (Witt, Ber. 24, 3157) angegebenen Weise gehen die obigen Säuren in die entsprechenden β-Naphtochinonsulfosäuren über, welche technisch auf dem gleichen Wege

aus 1-2- Amidooxy- oder 1-2-Oxyamidonaphtalinsulfosäuren gewonnen werden. Erwähnt findet sich von diesen (ausser den obigen) noch die Naphtochinon-4-8-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 84233). Auch diese Säuren sind in Wasser leicht löslich, lassen sich aber meist in Form ihrer in Chlorkaliumlösung schwer löslichen orangefarbenen Kaliumsalze isoliren. Mit o-Diaminen vereinigen sie sich zu Azinen, mit Anilin etc. liefern sie ausserordentlich leicht beim Schütteln ihrer wässerigen Lösung Chinonanilidsulfosäuren, bei der Einwirkung von Nitrosoderivaten tertiärer Amine Oxazinfarbstoffe, bei Gegenwart von Natriumthiosulfat Thiazine. Bei diesen Reactionen wird die Sulfogruppe 4 ausserordentlich leicht eliminirt.

1-2-Amidooxynaphtalinsulfosäuren. Zwei Reactionen führen zu Verbindungen dieser Zusammensetzung: 1. Reduction der α-Nitroso-β-Naphtolsulfosäuren, resp. der Azofarbstoffe der β-Naphtolsulfosäuren mit Zinnchlorür (Zink etc.) und Salzsäure. 2. Behandeln des Nitroso-β-naphtols oder dessen Sulfosäuren mit schwefliger Säure. Nitroso-β-naphtol reagirt hierbei analog dem β-Naphtochinon, indem es in Amidonaphtol-4-monosulfosäure übergeht (Schmidt, Journ. f. pr. Chem.; Böniger, Ber. 27, 24, 3050); intermediär entsteht ein Additionsproduct, aus dem Nitrosonaphtol wieder regenerirt werden kann. Vergl. S. 72.

Die diesen Säuren gemeinsamen Eigenschaften sind folgende: Die Monosulfosäuren sind durchgängig in Wasser sehr schwer löslich, leichter die Disulfosäuren, dagegen werden sie als Natronsalze von essigsaurem Natron oder Bisulfit (Sulfit) gelöst, durch Salzsäure wieder ausgefällt und können auf diese Weise gereinigt werden. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich und oxydiren sich in alkalischer Lösung an der Luft schnell unter Gelb- bis Braunfärbung. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. Saure Oxydationsmittel führen in Naphtochinonsulfosäuren über, zu deren Reindarstellung sich namentlich kalte, mässig concentrirte Salpetersäure, Brom oder Bleisuperoxyd eignen, weniger Chromsäure oder Eisenchlorid, da die entstehenden Chrom- und Eisensalze der Naphtochinonsulfosäuren schwierig zersetzt werden. Die Säuren combiniren nur zum Theil und nicht mit allen Diazoverbindungen (und nur bei Abwesenheit jeder Spur salpetriger Säure). In ihren Eigenschaften sind sie einander so ähnlich, dass für die einzelnen Verbindungen die betreffende Literaturangabe hinreicht.

1-2-Amidonaphtol-4-sulfosäure. Durch Einwirkung von schwefliger Säure oder Bisulfit und Salzsäure auf α-Nitroso-β-naphtol (Schmidt, Böniger, l. c.), oder β-Naphtochinonchlorimid (Friedländer und Reinhardt, Ber. 27, 241); unlöslich in Wasser, aus Bisulfit krystallisirt das Natronsalz in langen, farblosen Nadeln, die in Lösung schwach blau fluoresciren.

1-2-Amidonaphtol-5-sulfosäure. Durch Reduction der Azofarbstoffe der β-Naphtol-5-sulfosäure dargestellt (Witt, Ber. 21, 3478).

1-2-Amidonaphtol-6-sulfosäure. Durch Reduction der Azofarbstoffe der Schäffer'schen β-Naphtol-6-sulfosäure oder bequemer ihres Nitrosoderivats (Meldola, Chem. Soc. **39**, 47) erhalten (Griess, Ber. **14**, 2042; Witt, Ber. **21**, 3475); lange, weisse Nadeln. Das leicht lösliche Natronsalz $C_{10}H_5OH . NH_2SO_3Na + 2^1/_2 H_2O$ findet in der Photographie als Entwickler Verwendung und kommt als Eikonogen in den Handel. (M. Andresen.)

Einige Aether dieser Säure sind in der Patentliteratur flüchtig erwähnt (vergl. die vorstehende Patentanmeldung C. 2883, sowie D. R.-P. Nr. 58614, S. 210). Sie werden dadurch erhalten, dass man Schäffer'sche Säure mit Halogenalkyl oder Chloressigsäure und Natronlauge ätherificirt, mit Salpetersäure nitrirt und reducirt. Die entstehenden α-Naphtylamin-2-äthoxy-etc.-6-sulfosäuren enthalten die Amido- und Sulfogruppe in derselben Stellung, wie die sogenannte Cleve'sche α-Naphtylamin-6-sulfosäure (s. 532), und können mit ähnlichem Erfolg wie diese auf Azofarbstoffe verarbeitet werden.

1-2-Amidonaphtol-7-sulfosäure (Witt, Ber. **21**, 3477); die der α-Naphtylamin-7-sulfosäure entsprechende Amidonaphtoläthersulfosäure kann, wie die vorstehende Säure, durch Nitriren und Reduction der äthylirten β-Naphtol-7-sulfosäure F gewonnen werden.

1-2-Amidonaphtol-8-sulfosäure (Witt, Ber. **21**, 3474).

1-2-Amidonaphtoldisulfosäuren, 6-8 und 3-6, wurden von Witt (Ber. **21**, 3480) bei der Reduction der Azofarbstoffe der β-Naphtoldisulfosäuren R und G erhalten (vergl. D. R.-P. Nr. 49857, S. 166). Disulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in 4 enthalten, entstehen nach Böniger (Ber. **27**, 3053) bei der Einwirkung von Bisulfit auf Nitroso-β-naphtolmonosulfosäuren.

1-2-Oxyamidonaphtalinsulfosäuren (β-Amido-α-naphtolsulfosäuren). Die Bildung dieser Isomeren ist völlig analog der der vorstehend beschriebenen: Einwirkung von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit auf β-Nitroso-α-naphtol oder β-Naphtochinon-β-chlorimid (Schmidt, Journ f. pr. Chem. **42**, 156, **44**, 531; Böniger, Ber. **27**, 29; Friedländer und Reinhardt, Ber. **27**, 242) oder Reduction von β-Nitrosonaphtolsulfosäuren, resp. α-Naphtol-ortho-azofarbstoffen. Auch in ihrem Verhalten zeigen sie grosse Aehnlichkeit mit den α-Amido-β-naphtolsulfosäuren; die Monosulfosäuren sind in Wasser fast unlöslich, die Disulfosäuren etwas löslicher; durch saure Oxydationsmittel (Salpetersäure) und durch salpetrige Säuren gehen sie in β-Naphtochinonsulfosäuren über. Scharf unterschieden sind sie dagegen durch ihr Verhalten in alkalischer (ammoniakalischer) Lösung; sie färben sich intensiv grünblau bis blau und geben bei längerer Einwirkung des Luftsauerstoffs violettschwarze Farbstoffe, die zum Färben von Wolle vorgeschlagen (aber nicht angewendet) wurden. (D. R.-P. Nr. 63043, 69228; Reverdin und de la Harpe, Ber. **25**, 1400, **26**, 1279).

1-2-Oxyamidonaphtalin-4-monosulfosäure entsteht aus α-Naphtol-4-monosulfosäure oder β-Nitroso-α-naphtol in der oben angegebenen Weise, vermuthlich auch beim Sulfuriren von 1-2-Oxyamidonaphtol mit 10 proc. rauchender Schwefelsäure (Reverdin und de la Harpe, Ber. 26, 1280); farblose, in Wasser fast unlösliche Nadeln. (König, Ber. 23, 808; Witt und Kaufmann, Ber. 24, 3163; Schmidt, Journ. f. pr. Chem. 42, 156, 44, 531.)

Aus den betreffenden α-Naphtolsulfosäuren wurden durch Reduction ihrer Azoderivate ferner dargestellt 1-2-Oxyamidonaphtalin-, 5-mono- und 4-6-, 4-7-, 4-8-disulfosäure (Reverdin und de la Harpe, l. c.); durch Oxydation entstehen die entsprechenden β-Naphtochinonsulfosäuren. (Witt und Kaufmann, Ber. 24, 3163; Böniger, Ber. 27, 3050.)

1-2-Diamidonaphtalinsulfosäuren lassen sich durch Reduction der Azoderivate der β-Naphtylaminsulfosäuren oder der Orthoazofarbstoffe der α-Naphtylaminsulfosäuren, z. B. Naphthionsäure, darstellen. Die Monosulfosäuren sind in Wasser schwer löslich, sehr oxydabel und werden durch Eisenchlorid in Lösung intensiv grün gefärbt. Sie vereinigen sich mit o-Diketonen, geben beim Acetyliren unter bestimmten Bedingungen Aethenylderivate (D. R.-P. Nr. 57942, S. 206), mit Mineralsäuren keine Salze, mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe. Dargestellt und kurz beschrieben wurden 1-2-Diamido-4-sulfosäure (Griess, Ber. 15, 2195; Witt, Ber. 19, 1720; Friedländer und Kielbasinski, Ber. 29, 1978) und 1-2-Diamido-5-sulfosäure (Witt, Ber. 21, 3486). Die Verbindungen finden keine technische Verwendung.

1-3- (Meta-) Derivate.

Die Naphtalinderivate dieser Stellung sind noch zu jungen Datums, als dass sich ihre Verwerthbarkeit für die Farbenindustrie sicher beurtheilen liesse, zumal für viele derselben vorläufig nur ziemlich umständliche Darstellungsmethoden vorliegen. Die von ihnen abgeleiteten Azofarbstoffe sind durchgängig durch eine auffallend helle, gelbstichige Nuance ausgezeichnet.

1-3-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin). Diese dem Resorcin entsprechende Verbindung wurde bisher nur durch Hydrolyse einiger ihrer Sulfoderivate oder der entsprechenden Amidooxysulfosäuren (durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf höhere Temperatur) dargestellt, so aus 1-3-Dioxy-(Amidooxy-)naphtalin-5-monosulfosäure (D. R.-P. Nr. 87429, S. 608), aus 1-3-Dioxynaphtalin-5-7-di- oder -7-monosulfosäure (D. R.-P. Nr. 90096, S. 609), oder aus einer durch Sulfuriren von 1-3-Amidonaphtol erhaltenen Sulfosäure, die mit Wasser bereits bei 120° unter Verlust von Ammoniak und H_2SO_4 in Dioxynaphtalin übergeht.

Durch Verschmelzen der Naphtalin-1-3-disulfosäure oder der 1-3-(2-4-) Naphtolmonosulfosäuren ist es nicht darstellbar, offenbar, weil Bildungs- und Zersetzungstemperatur zu nahe zusammen liegen.

Die im D. R.-P. Nr. 87429 angegebenen Eigenschaften wurden durch Friedländer und Rüdt (Ber. 29, 1610) etwas ergänzt. Die alkalische Lösung fluorescirt schwach bläulichgrün und oxydirt sich an der Luft unter Braunfärbung. Eisenchlorid erzeugt in der neutralen, wässerigen Lösung zuerst eine weissliche Trübung, dann einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag. Diacetylverbindung: Schmelzpunkt 56°.

Beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck wird zunächst das nicht näher untersuchte 1-3-Oxyamidonaphtalin, bei weiterer Einwirkung 1-3-Naphtylendiamin gebildet.

1-3-Dioxynaphtalin unterscheidet sich von allen anderen Dioxynaphtalinen dadurch, dass es mit Phtalsäure ein eosinähnlich gefärbtes, fluoresceïnartiges Phtaleïn liefert.

1-3-Amidonaphtol bildet sich beim Verschmelzen von α-Naphtylamin-3-monosulfosäure bei ca. 250 bis 260° (Friedländer, Ber. 28, 1952), feine Nadeln, löslich in Alkohol, heissem Xylol, in Säuren und Aetzalkalien, fast unlöslich in Wasser, Ammoniak, verdünntem Benzol, Chloroform. Das Sulfat und Hydrochlorat (kleine Nädelchen) sind in Wasser sehr leicht, in überschüssiger Säure ziemlich schwer löslich. Eisenchlorid färbt die Lösung braun, beim Kochen in saurer Lösung wird die Amidogruppe abgespalten und es entsteht unter starker Harzbildung (in schlechter Ausbeute) 1-3-Dioxynaphtalin. Die Acetylverbindung $C_{10}H_6OH.NH.COCH_3$ schmilzt bei 179°. Es combinirt sowohl in schwachsaurer, wie alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen unter Bildung anscheinend identischer Azofarbstoffe. Seine Diazoverbindung ist äusserst unbeständig. Beim Sulfuriren entsteht zunächst eine leicht hydrolysirbare 4-Monosulfosäure, beim Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak auf 160 bis 180° bildet sich

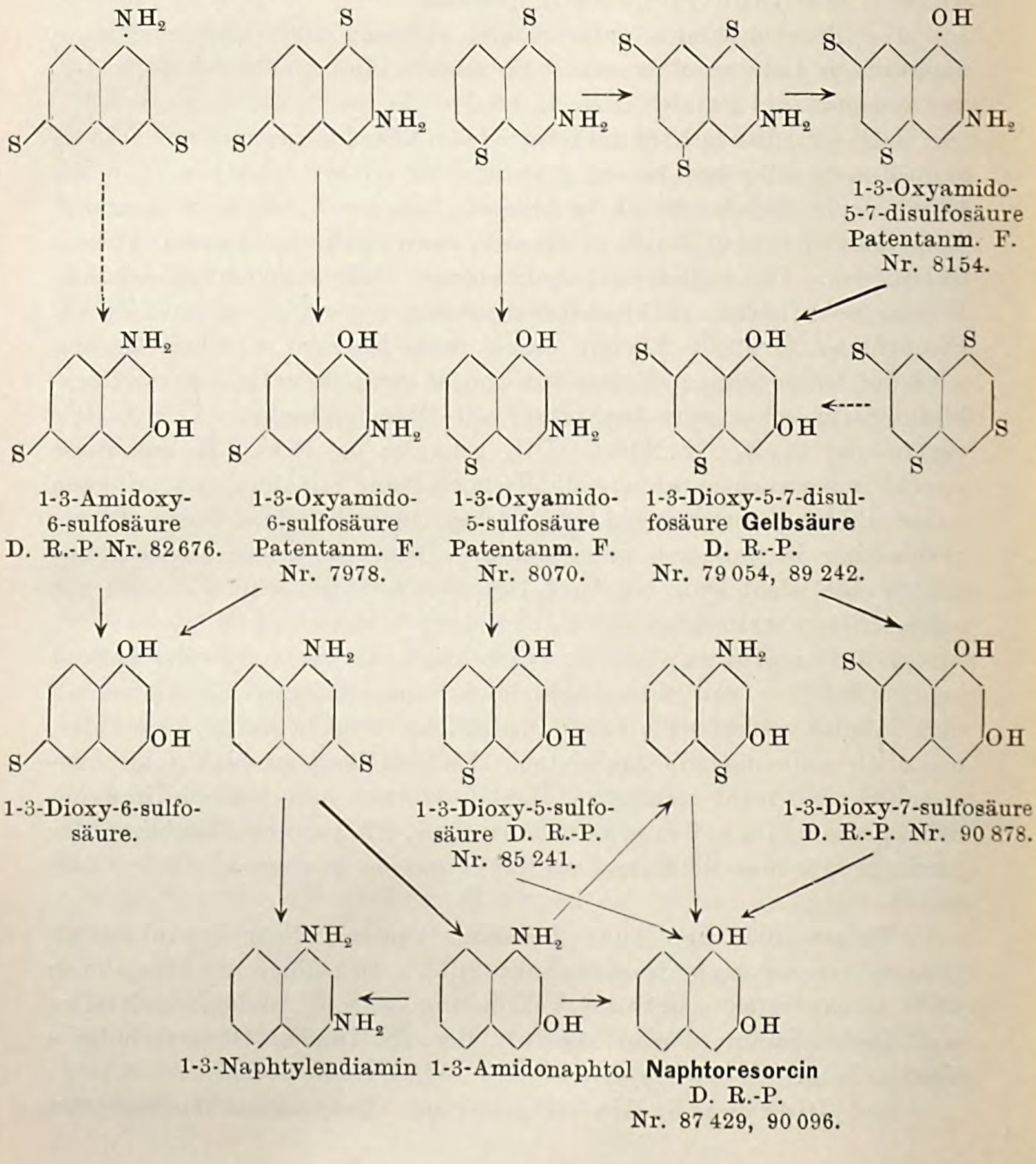
1-3-Diamidonaphtalin. Eine zweite Darstellungsweise besteht in dem Erhitzen von α-Naphtylamin-3-monosulfosäure mit Ammoniak und Salmiak auf 160 bis 180° (D. R.-P. Nr. 89061, S. 482); sie liefert technisch ungenügende Ausbeuten. Endlich lässt es sich (sehr umständlich und nicht technisch) durch Reduction des 1-3-Dinitronaphtalins, das von Liebermann (Ann. 183, 274) durch Eliminiren der Amidogruppe des dinitrirten α-Naphtylamins gewonnen wurde, darstellen.

Weisse Blättchen (aus heissem Wasser), Schmelzpunkt 96°; Diacetylverbindung, Schmelzpunkt 263°. In seinen Farbreactionen und Azoderivaten zeigt die Verbindung grosse Analogie mit dem m-Phenylendiamin (Friedländer, Ber. 28, 1953). Ohne technische Verwendung.

1-3-Dioxynaphtalinsulfosäuren. Beim Verschmelzen von

Naphtoldi- und -trisulfosäuren, die eine Sulfogruppe in der m-Stellung zu OH enthalten, lassen sich diese Säuren nur ausnahmsweise erhalten. Entweder findet eine Spaltung des Molecüls unter Bildung von o-Toluylsäurederivaten statt oder andere Sulfogruppen werden leichter eliminirt (vergl. S. 588). So entsteht aus α-Naphtol-3-6-disulfosäure zunächst 1-6-Dioxynaphtalin-3-sulfosäure, aus α-Naphtol-3-8-disulfosäure E 1-8-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure; nach den bisherigen Beobachtungen liefert nur die α-Naphtol-3-5-7-trisulfosäure 1-3-Dioxy-5-7-disulfosäure (Gelbsäure) neben gleichzeitig entstehender 1-5-Dioxy-3-7-disulfosäure (Rothsäure). (D. R.-P. Nr. 79054, S. 390.)

1-3-Dioxy- und Amidooxynaphtalinderivate.



Einheitlich und glatt entstehen diese Säuren dagegen durch Erhitzen der entsprechenden m-Amidooxysäuren mit Wasser auf höhere Temperatur.

Sie sind durchgängig in Wasser sehr leicht löslich und lassen sich nicht aussalzen (die „Gelbsäure" durch Chlorkalium); ihre alkalischen Lösungen sind deutlich gelb gefärbt und besitzen eine starke grüne Fluorescenz. Chlorkalk liefert kaum eine Farbenreaction, Eisenchlorid eine grüne bis blaue. Ihre Monoazofarbstoffe sind gelb gefärbt.

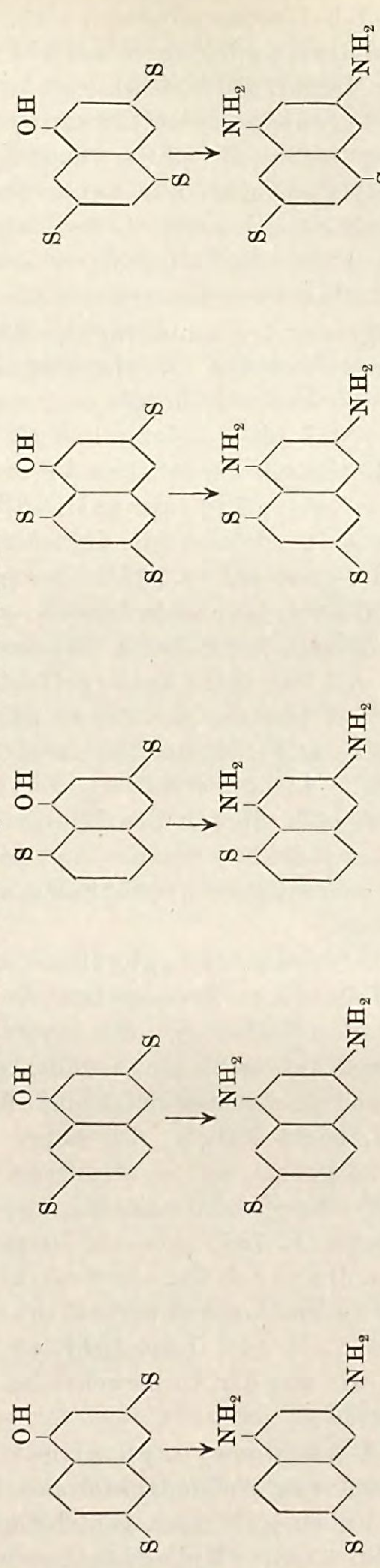
1-3-Dioxynaphtalin-5-monosulfosäure. Ueber Darstellung und Eigenschaften vergl. D. R.-P. Nr. 85241, S. 468.

1-3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure. Bildet sich beim Erhitzen der 1-3-Amidooxy-, wie der Oxyamidosulfosäure mit Wasser auf 120⁰, die alkalische Lösung fluorescirt smaragdgrün, das Baryumsalz bildet leicht lösliche, breite Nädelchen. (Friedländer und Rüdt, Ber. 29, 1612.)

1-3-Dioxynaphtalin-7-monosulfosäure, erhalten durch partielle Hydrolyse der 5-7-Disulfosäure (vgl. D. R.-P. Nr. 90878, S. 608).

1-3-Dioxynaphtalin-5-7-disulfosäure (Gelbsäure) bildet sich zu 70 Proc. (neben 30 Proc. 1-5-Säure) beim Verschmelzen von Naph-

1-3-Diamidonaphtalinsulfosäuren.



1-3-Diamido-6-sulfosäure. (D. R.-P. Nr. 89061.)

1-3-Diamido-7-sulfosäure. (D. R.-P. Nr. 89061.)

1-3-Diamido-8-sulfosäure. (D. R.-P. Nr. 89061.)

1-3-Diamido-6-8-disulfosäure. (D. R.-P. Nr. 90905.)

1-3-Diamido-5-7-disulfosäure. (D. R.-P. Nr. 90906.)

talin-1-3-5-7-tetrasulfosäure, glatt beim Erhitzen der 1-3-Oxyamido-5-7-disulfosäure mit Wasser auf 210 bis 220° (vergl. D. R.-P. Nr. 79054, S. 390; Nr. 89242, S. 475).

1-3-Amidooxy-(Oxyamido-)naphtalinsulfosäuren sind vorläufig technisch schwer zugänglich. Für ihre Darstellung sind α-Naphtylaminsulfosäuren wenig brauchbar; α-Naphtylamin-3-7- und -3-8-disulfosäure, sowie -3-6-8-trisulfosäure verlieren in der Natronschmelze zuerst die Sulfogruppen 7, resp. 8 und nur die α-Naphtylamin-3-6-disulfosäure liefert etwas 1-3-Amidonaphtol-6-sulfosäure neben überwiegender 1-6-Amidonaphtol-3-sulfosäure. Die beiden β-Naphtylamin-m-sulfosäuren, welche glatt in 1-3-Oxyamidosulfosäuren übergehen, sind wieder technisch nur unter bestimmten Bedingungen zu verwenden, weil sie vorläufig nur als Nebenproducte der Nitrirung von Naphtalinsulfosäuren erhalten werden.

1-3-Oxyamidonaphtalin-5-monosulfosäure bildet sich beim Schmelzen von β-Naphtylamin-4-8-disulfosäure C mit 2 Thln. Aetzkali und 0,4 Wasser auf ca. 215°. Die freie Säure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, aus dem sie in farblosen glänzenden flachen Nadeln krystallisirt. Wässerige Lösungen werden durch Eisenchlorid und Chlorkalk kaum gefärbt. Die Salze sind in Wasser leicht löslich und besitzen in Lösung grüne Fluorescenz. Salpetrige Säure liefert eine gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung, die mit Sodalösung ihre Farbe nicht verändert. Die Combination mit Sulfanilsäure ist bräunlich gelb, die mit Benzidin in alkalischer Lösung fuchsinroth und färbt dieselbe klare Nuance auf ungebeizte Baumwolle. (Patentanm. F. 8070 vom 9. Februar 1895; Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. — versagt.)

1-3-Oxyamidonaphtalin-6-monosulfosäure wurde in analoger Weise durch Verschmelzen der β-Naphtylamin-4-7-disulfosäure (Andresen) erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in Krusten und ist, einmal ausgeschieden, ziemlich schwer löslich, die Salze sind leicht löslich und fluoresciren in Lösung schwach grün. Ihre Diazoverbindung ist gelb, leicht löslich. Die Säure scheint zwei Reihen von Azofarbstoffen zu geben, der in alkalischer Lösung dargestellte Benzidinfarbstoff ist stumpf bordeauxroth, der in essigsaurer, klar fuchsinroth. (Patentanm. F. 7978 vom 15. December 1894; Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. — versagt.)

1-3-Amidooxynaphtalin-6-sulfosäure (vergl. D. R.-P. Nr. 82676, S. 44); beim Erhitzen mit Wasser auf 200° entsteht aus dieser, wie aus der vorhergehenden Säure 1-3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure.

1-3-Amidooxynaphtalin-4-monosulfosäure, erhalten durch Sulfuriren von Amidonaphtol mit 3 Thln. Monohydrat in der Kälte, schwer löslich in Wasser, geht beim Erhitzen damit auf 120° in Dioxynaphtalin über. (Friedländer und Rüdt, Ber. 29, 1609.)

1-3-Oxyamidonaphtalin-5-7-disulfosäure. 1 Thl. saures Natronsalz der Naphtylamintrisulfosäure C, 1 Thl. Wasser und 1,5 Thle. Natron werden acht Stunden lang in einem Autoclaven mit Rührwerk auf 170 bis 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird ausgegossen und nach dem Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure angesäuert, wobei sich das saure Natronsalz der Amidonaphtoldisulfosäure aus der noch heissen Flüssigkeit ausscheidet. An Stelle des Natrons kann auch Aetzkali angewandt werden; ferner kann man die Operation des Verschmelzens auch in offenen Gefässen vornehmen.

Das saure Natrium- und Kaliumsalz bilden aus ihrer wässerigen Lösung leicht aussalzbare Nädelchen. Das saure Baryumsalz krystallisirt in weissen, zu Wärzchen gruppirten Nädelchen und ist schwer löslich. Die Lösungen der sauren Salze fluoresciren blaugrün, auf Zusatz von Alkali nimmt die Lösung eine Gelbfärbung und grüne Fluorescenz an.

Beim Versetzen der Lösungen der sauren Salze mit verdünnter Eisenchloridlösung entsteht zuerst eine blaugrüne Färbung, die wieder verschwindet und auf Zusatz von viel Eisenchlorid rothbraun wird. Chlorkalk erzeugt eine Gelbfärbung, die durch viel Chlorkalk wieder verschwindet.

Salpetrige Säure führt die neue Amidonaphtoldisulfosäure in eine hellgelbe, lösliche, aber leicht aussalzbare Diazoverbindung über. Beim Eintropfen der Diazolösung in Sodalösung entsteht eine Orangefärbung, die wieder verschwindet. (Patentanm. F. 8154 vom 13. März 1895; Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. — versagt.)

Beim Erhitzen mit Wasser geht die Säure glatt in Gelbsäure über (vergl. D. R.-P. Nr. 89242, S. 475).

1-3-Diamidonaphtalinsulfosäuren. Die bisher bekannten Säuren dieser Zusammensetzung sind ausschliesslich aus α-Naphtol-, resp. α-Naphtylamin-3-sulfoderivaten erhalten worden. Hinsichtlich Bildung und Eigenschaften vergl. Tabelle S. 603, sowie D. R.-P. Nr. 89061, S. 481; Nr. 90905, S. 610; Nr. 90906, S. 611.

Nr. 87429. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Naphtoresorcin.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Vom 10. Februar 1895 ab.

Die Darstellung des Resorcins der Naphtalinreihe ist bislang nicht geglückt, da die Methode des Verschmelzens mit Alkalien, auf die Naphtalin-m-disulfosäure oder die Naphtol-m-sulfosäuren angewendet, hier nicht zum Ziele, d. h. zum m-Dioxyderivat, führt.

Um zu diesem für die Farbentechnik interessanten Körper zu gelangen, geht man nach dem vorliegenden Verfahren von der β_1-Amido-

α_2-naphtol-α_4-sulfosäure aus und erhitzt diese Säure oder deren Salze mit verdünnten Mineralsäuren. Unter Elimination der Sulfogruppe und Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe entsteht dann das Naphtoresorcin.

Erhitzt man die β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure oder ihre Salze mit Wasser auf etwa 180 bis 210°, so bleibt die Sulfogruppe im Molecül enthalten, dagegen wird die Amidogruppe substituirt und es resultirt die m-Dioxynaphtalinsulfosäure. Man kann daher auch von letzterer Säure ausgehen und diese oder ihre Salze mit verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperaturen erhitzen.

Beispiel: 1 Thl. β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure wird mit 5 Thln. 5 proc. Schwefelsäure in einem im Oelbade sitzenden Autoclaven während vier Stunden auf 235° (Temperatur im Oel) erhitzt. Der Inhalt des Autoclaven besteht dann aus einer oberen wässerigen und einer öligen Schicht. Es wird so viel heisses Wasser zugesetzt, dass nur noch eine geringe Menge schwarzes Harz ungelöst bleibt, die Lösung kalt filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird nun abdestillirt, wobei ein fast farbloses Oel zurückbleibt, das langsam strahlig krystallinisch erstarrt. Es stellt das Dioxynaphtalin dar, das von allen Isomeren verschieden ist. Es ist das letzte der theoretisch möglichen Dioxynaphtaline. Dasselbe ist sehr leicht löslich, auch in Wasser. Es krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, anscheinend sechsseitigen Blättchen oder Tafeln, die sich rosettenförmig schichten und bei 124° schmelzen.

In obigem Beispiel kann die Amidonaphtolsulfosäure durch ihre Salze oder durch die aus der Säure durch Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 210° zunächst entstehende Dioxysäure oder deren Salze ersetzt werden. An Stelle der Schwefelsäure kann man andere Säuren verwenden. Die Concentration der Säuren kann innerhalb weiter Grenzen schwanken.

In nebenstehender Tabelle sind die Eigenschaften des neuen Dioxynaphtalins im Vergleich zu den Isomeren enthalten.

Die Stellung der Hydroxylgruppen in dem neuen Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin) macht dasselbe zur Verwendung in Verfahren geeignet, in denen die Isomeren nicht benutzt werden können.

So ist es z. B. das einzige der Dioxynaphtaline, welches sich mit Phtalsäureanhydrid zu fluoresceïn-ähnlichen Farbstoffen condensiren lässt. Aber auch zur Darstellung anderer Farbstoffe, sowie zu pharmaceutischen Zwecken kann es Anwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Naphtoresorcin, darin bestehend, dass man die β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure oder die daraus beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 210° zunächst entstehende Dioxynaphtalinsulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit wasserhaltigen Mineralsäuren auf höhere Temperaturen erhitzt.

	Aussehen	Schmelzpunkt
α_1-β_1-Dioxynaphtalin, β-Naphtohydrochinon	Silberglänzende gestreckte Blättchen	60°
α_1-α_2-Dioxynaphtalin, α-Naphtohydrochinon	Lange Nadeln	176° (Groves), 173° (Plimpton)
α_1-α_3-Dioxynaphtalin	Aus Wasser: schmale Blättchen, sublimirt in langen Nadeln	258 bis 260°
α_1-β_3-Dioxynaphtalin	Gezähnte Blättchen oder kurze Prismen	135,5° (Ewer u. Pick), 134 bis 135° (Claus)
α_1-β_4-Dioxynaphtalin	Nadeln	178°
α_1-α_4-Dioxynaphtalin	Nadeln	140°
β_1-β_2-Dioxynaphtalin	Blätter	160 bis 161°
β_1-β_3-Dioxynaphtalin	Dünne, glänzende Nadeln	215 bis 216°
β_1-β_4-Dioxynaphtalin	Nadeln oder Blättchen	186° (Ebert u. Merz), 190° (Clausius)
α_1-β_2-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin)	Sechsseitige Blättchen oder Tafeln	124°

Nr. 90096. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Naphtoresorcin.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Vom 22. Februar 1895 ab.

Während es nicht gelungen war, das Resorcin der Naphtalinreihe aus m-Sulfosäuren des Naphtalins oder der Naphtole in der Alkalischmelze zu erhalten, konnte diese Verbindung in der Weise erhalten werden, dass die β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure oder die aus letzterer Säure durch Erhitzen mit Wasser auf etwa 180 bis 210° zunächst entstehende Naphtoresorcin-α-sulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren auf etwa 235° erhitzt wird.

Es hat sich nun weiter gezeigt, dass auch andere Sulfosäuren des Naphtoresorcins beim Erhitzen mit wasserhaltigen Mineralsäuren auf höhere Temperaturen ihre Sulfogruppen unter Uebergang in Naphtoresorcin verlieren. Eine solche Säure ist die leicht zugängliche, in der Patentschrift Nr. 79054 beschriebene und dort als „Gelbsäure“ bezeichnete Dioxynaphtalindisulfosäure, deren Constitution bislang unbekannt war und für die durch diese Ueberführbarkeit in das m-Dioxynaphtalin die m-Stellung der beiden Hydroxylgruppen mit Sicherheit erwiesen wird. Zur Darstellung des Naphtoresorcins wird die Gelb-

säure oder eines ihrer Salze mit verdünnten Mineralsäuren auf Temperaturen über 210° erhitzt. Geht man mit der Temperatur nur auf 200 bis 210°, so wird aus der Gelbsäure nur eine Sulfogruppe abgespalten, und es resultirt eine Naphtoresorcinmonosulfosäure. Man kann daher zur Darstellung des Naphtoresorcins auch von letzterer Säure ausgehen und diese mit verdünnten Säuren auf über 210° erhitzen.

Beispiel I.

1 Thl. Gelbsäure wird mit 5 Thln. 5proc. Schwefelsäure sechs Stunden in einem im Oelbade sitzenden Autoclaven auf 235° (Temperatur im Oelbade) erhitzt. Der Inhalt des Autoclaven besteht dann aus einer oberen wässerigen und einer öligen Schicht. Es wird so viel heisses Wasser zugesetzt, dass nur noch eine geringe Menge schwarzes Harz ungelöst bleibt, die Lösung kalt filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird abdestillirt, wobei das Naphtoresorcin als fast farbloses Oel zurückbleibt, das langsam strahlig krystallinisch erstarrt.

Beispiel II.

Gelbsäure wird mit 5 Thln. 5proc. Schwefelsäure nur auf etwa 210° vier Stunden lang erhitzt, die Reactionsmasse mit Kalk neutralisirt, die Lösung vom Gyps abgesaugt und mit Sodalösung zur Ausfällung des Calciums versetzt. Nach der Filtration wird durch Eindampfen der erhaltenen Lösung das Natriumsalz der Monosulfosäure erhalten. Dieselbe wird nach Beispiel I durch Erhitzen mit 5proc. Schwefelsäure auf ca. 235° in das Naphtoresorcin übergeführt.

An Stelle der verdünnten Schwefelsäure können auch andere wasserhaltige Säuren Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Naphtoresorcin, darin bestehend, dass man die Gelbsäure des Patentes Nr. 79054 oder die daraus durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf etwa 210° zunächst entstehende Monosulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit wasserhaltigen Säuren auf Temperaturen über 210° erhitzt.

Nr. 90878. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des Naphtoresorcins.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

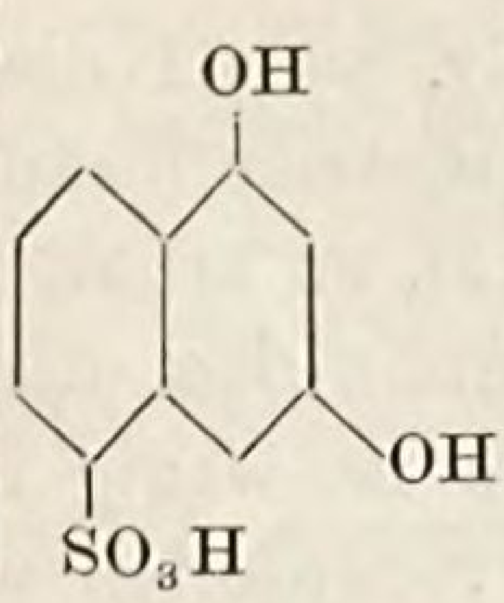
Vom 22. Februar 1895 ab.

In der Patentschrift Nr. 85241 ist die erste vom Naphtoresorcin sich ableitende Sulfosäure beschrieben.

Es ist nun gelungen, eine neue Säure dieser Reihe darzustellen, und zwar aus der in der Patentschrift Nr. 79054 beschriebenen und als „Gelbsäure“ bezeichneten Dioxynaphtalindisulfosäure durch Erhitzen

mit verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperaturen. Dass die hierbei entstehende Monosulfosäure sich wirklich vom Naphtoresorcin ableitet, folgt daraus, dass sie beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf sehr hohe Temperaturen ihre letzte Sulfogruppe verliert und dabei in das Naphtoresorcin vom Schmelzpunkt 124^0 übergeht, das aus β_1-Amido-α_2-naphtol-α_4-sulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf höhere Temperaturen erhalten wird. Sonach leitet sich auch die Gelbsäure vom Naphtoresorcin ab. Hiermit steht auch im Einklang, dass sie wie die Monosulfosäuren des Naphtoresorcins gelbe Azofarbstoffe zu bilden vermag, eine charakteristische Eigenschaft dieser Säuren, die den anderen bislang bekannten Dioxynaphtalinsulfosäuren nicht zukommt.

Beispiel: 1 Thl. Gelbsäure, bezw. ein saures Salz dieser Säure, wird in einem im Oelbade sitzenden Autoclaven mit 5 Thln. 5 proc. Schwefelsäure vier Stunden lang auf 210^0 (Temperatur im Oel) erhitzt. Alsdann wird gekalkt, vom Gyps abfiltrirt, das im Filtrate enthaltene Kalksalz der Monosulfosäure durch Soda in das Natriumsalz übergeführt und dessen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach längerer Zeit ist die ganze Masse steif geworden von auskrystallisirten feinen Nadeln, die auf einem Filter gesammelt werden. Sie stellen das saure Natriumsalz der Naphtoresorcinmonosulfosäure dar.

	Constitution	Combination mit Diazobenzolchlorid		Verhalten zu	
		in ätzalkalischer Lösung	in essigsaurer Lösung	Eisenchlorid	Chlorkalk
Naphtoresorcinsulfosäure des Patentes Nr. 85 241		gelb	Anfangs keine Einwirkung. Allmählich Gelbfärbung, die durch Zusatz von Sodalösung missfarbig wird	Schmutziggrüne Färbung, die rasch missfarbig wird	Es tritt kaum Veränderung ein
Naphtoresorcinsulfosäure vorliegenden Patentes		gelb	Sofort dunkelbrauner Niederschlag, der durch Sodalösung unverändert bleibt	Schwarzblaue Färbung, die schnell missfarbig wird	Schwache braungelbe Färbung

An Stelle der verdünnten Schwefelsäure können in obigem Beispiel auch andere verdünnte Mineralsäuren verwendet werden.

Die neue Säure und ihre Salze sind äusserst leicht löslich in Wasser, die neutralen Salze mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz.

Die Lösung der sauren Salze giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung, die schnell missfarbig wird, mit Chlorkalklösung eine schwache, braungelbe Färbung. Mit Diazobenzolchlorid entsteht ein gelber Farbstoff.

Die neue Säure soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Ihre Verschiedenheit von der in der Patentschrift Nr. 85241 beschriebenen isomeren Säure folgt aus der vorstehenden Tabelle.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen Sulfosäure des Naphtoresorcins, bezw. deren Salzen, darin bestehend, dass man die in der Patentschrift Nr. 79054 beschriebene Gelbsäure oder deren Salze mit verdünnten Säuren auf höhere Temperaturen erhitzt.

Nr. 90905. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von m-Naphtylendiamin, bezw. Sulfosäuren desselben und Triamidonaphtalin.

Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.

Erster Zusatz zum Patent Nr. 89061 vom 24. März 1895 ab.

Die in der Patentschrift Nr. 89061 gekennzeichnete Reaction wurde im Laufe der weiteren Ausarbeitung auch auf andere Derivate der α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure angewendet.

Wird in dem Beispiel II der Patentschrift Nr. 89061 die α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch die α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure, bezw. die entsprechende Naphtylamintrisulfosäure ersetzt, so erhält man nach dem Ansäuern der Schmelze die m-Naphtylendiamin-$\beta_3\alpha_4$-disulfosäure.

Die in Blättchen krystallisirende freie Säure ist wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löslich. In ihrer verdünnten wässerigen Lösung, die eine lebhafte grüne Fluorescenz besitzt, erzeugt ein Tropfen Eisenchlorid eine intensive tief grüne, Bichromat eine blaurothe, Chlorkalk eine weinrothe Färbung. Silbernitrat wird von derselben beim Kochen reducirt. Salpetrige Säure färbt die concentrirten wässerigen Lösungen der Säure braun. Mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine erhält man klare, blaurothe Farbstoffe.

Wird im Beispiel III der Patentschrift Nr. 89061 die $\alpha_1\beta_3$-Dioxy-β_2-sulfosäure durch die Amidonaphtolmonosulfosäure G oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure G ersetzt, so scheidet sich nach dem Ansäuern

der Schmelze mit Schwefelsäure das Sulfat des Triamidonaphtalins ab. Dieses ist sehr schwer in kaltem und nur wenig in heissem Wasser löslich, es krystallisirt in Warzen. Das salzsaure Salz ist leichter löslich in Wasser und krystallisirt in lebhaft glänzenden Blättchen. Die freie Base ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit salpetriger Säure entsteht in saurer Lösung eine tiefbraune Färbung. Sehr empfindlich sind die Salze der neuen Base gegen Oxydationsmittel; selbst äusserst verdünnte Lösungen der ersteren werden durch eine Spur Eisenchlorid violettblau, durch Chlorkalk oder Bichromat violettroth gefärbt. Mit Diazoverbindungen verbindet sich die Base zu braunrothen Farbstoffen.

Patentansprüche:

1. Die Ausführungsform des im Patent-Anspruch I des Patentes Nr. 89061 geschützten Verfahrens unter Verwendung der α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3\alpha_4$-trisulfosäure oder der betreffenden Naphtylaminsulfosäure.
2. Die Ausführungsform des unter Patentanspruch 3 des Patentes Nr. 89061 geschützten Verfahrens unter Verwendung von Amidonaphtolsulfosäure G oder der Dioxynaphtalinmonosulfosäure G.

Nr. 90906. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure.

Kalle & Co. in Biebrich am Rhein.

Zweiter Zusatz zum Patente Nr. 89061 vom 12. Mai 1895 ab.

Wird in dem Beispiel II der Patentschrift Nr. 89061 die α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure durch die α_1-Naphtol-$\beta_2\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure ersetzt, so erhält man eine m-Naphtylendiamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure.

Die in kaltem und heissem Wasser sehr schwer lösliche Säure krystallisirt in kurzen Nadeln. Die Alkalisalze derselben sind sehr leicht löslich. In der neutralen Lösung der Salze erzeugt Eisenchlorid eine gelbrothe, Chlorkalk eine braunrothe Färbung. Mit den Diazoverbindungen der Monoamine vereinigt sich die m-Naphtylendiamin-$\alpha_3\beta_4$-disulfosäure zu gelbrothen, mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine zu blaurothen Farbstoffen. Wird die m-Naphtylendiamindisulfosäure in Wasser fein vertheilt und mit etwas Salzsäure und Nitrit versetzt, so geht dieselbe unter Braunfärbung in Lösung.

Die neue Naphtylendiamindisulfosäure soll hauptsächlich zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen Verwendung finden.

Patentanspruch: Die Ausführungsform des im Anspruch 1 des Patentes Nr. 89061 geschützten Verfahrens unter Verwendung der α_1-Naphtol-$\beta_3\alpha_3\beta_4$-trisulfosäure.

1-4-(Para-) Derivate.

Die Verwendung dieser Verbindungen in der Farbstoffindustrie ist jungen Datums (1892), obwohl eine Anzahl derselben schon seit längerer Zeit bekannt war. Sie vereinigen sich weder mit Diazoverbindungen, noch lassen sich die 1-4-Naphtylendiamine und Amidonaphtole selbst in Diazoverbindungen überführen. Dies gelingt glatt erst, wenn eine Hydroxyl- oder Amidogruppe durch Acetyliren inactiv gemacht wurde. Auf diesem Wege lassen sich aus 1-4-Naphtylendiamin, wie aus dessen Sulfosäuren Mono- und nach Abspaltung der Acetylgruppe und nochmaligem Diazotiren auch 1-4-Disazofarbstoffe darstellen, von denen einige in der Woll- und Halbwollfärberei Bedeutung erlangt haben. 1-4-Dioxyderivate sind vorläufig ohne technischen Werth.

Für die Darstellung der 1-4-Verbindungen sind namentlich zwei Methoden verfügbar: 1. Spaltende Reduction von α-Naphtol- oder α-Naphtylamin-para-azofarbstoffen. 2. Nitrirung von α-Acetnaphtalid oder 1-6- und 1-7-Acetnaphtalidsulfosäuren. Durch Oxydation entstehen aus ihnen α-Naphtochinonderivate, aus denen sich durch Reduction die entsprechenden 1-4-Dioxynaphtalinderivate darstellen lassen. Die Natronschmelze ist für Verbindungen dieser Stellung nicht anwendbar.

1-4-Dioxynaphtalin (α-Naphtohydrochinon), erhalten durch Reduction von α-Naphtochinon mit Jodwasserstoff und Phosphor (Groves, Ann. **167**, 359) oder Zinn und Salzsäure (Plimpton, Chem. Soc. **37**, 635; Comm.-Ber. **17**, 3025). Lange, farblose Nadeln, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, Schmelzpunkt 176°. Diacetylverbindung Schmelzpunkt 128 bis 130° (Korn). Oxydationsmittel führen es leicht in α-Naphtochinon über, das zweckmässiger in gleicher Weise aus 1-4-Amidonaphtol dargestellt wird, wie β-Naphtochinon aus 2-1-Amidonaphtol. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem es ziemlich leicht flüchtig ist. Die Oxydation von Naphtalin (Groves, Ann. **167**, 357) oder von α-Naphtylamin mit Chromsäure (Monnet, Reverdin, Nölting, Ber. **12**, 2306) giebt ungenügende Ausbeute.

In seinem Verhalten gegen primäre aromatische Amine, gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, gegen aromatische Phenole stellt sich die Verbindung dem β-Naphtochinon an die Seite.

Von technischer Wichtigkeit ist sein 7-8-Dioxyderivat, das Naphtazarin (Alizarinschwarz).

1-4-Amidonaphtol wurde zuerst von Liebermann (Ann. **183**, 247) bei der Reduction von 1-4-Nitrosonaphtol erhalten. Bequemer ist die Darstellung aus Orange I (Sulfanilsäureazo-α-naphtol, Liebermann und Jacobsen, Ann. **211**, 61; Seidel, Ber. **25**, 423).

Eine heisse Lösung dieses Farbstoffes in 5 Thln. Wasser wird in eine Lösung von 1,1 bis 1,2 Thln. Zinnchlorür in 5 Thle. Salzsäure eingegossen und nach erfolgter Reduction das gebildete Amidonaphtol durch Zugabe von 5 Thln. concentrirter Salzsäure als salzsaures Salz ausgeschieden. Das freie Amidonaphtol bildet weisse Nadeln, die sich an der Luft schnell blau färben. Auch aus neutralen oder schwach sauren Lösungen scheidet sich allmählich an der Luft ein blaues Oxydationsproduct ab, in ammoniakalischer Lösung geht dasselbe schnell in einen gelbbraunen Körper über. Saure Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Chromsäure, erzeugen α-Naphtochinon (Liebermann, l. c.), das sich auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die kalte verdünnte Lösung bildet (Seidel, l. c.). Die Verbindung ist weder diazotirbar, noch lässt sie sich mit Diazoverbindungen combiniren. Ersteres tritt dagegen ein, wenn die Hydroxylgruppe durch eine o-Sulfogruppe oder durch Alkyliren weniger reactionsfähig gemacht, wie in dem 1-4-Amidoäthoxynaphtalin. Dieser Naphtacetin genannte Aether lässt sich durch Nitriren und Reduction des α-Naphtoläthylesters erhalten (Heermann, Journ. pr. Chem. **45**, 545; L. Cassella & Co., Patentanm. C. 2883, S. 596) und bildet feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 93°. (Ohne technische Verwendung.)

Die Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen kann jedoch auch durch Inactivirung der Amidogruppe hervorgerufen werden, indem man dieselbe acetylirt etc. Monoacetylamidonaphtol (Naphtacetol) findet sich in nachstehendem D. R.-P. Nr. 90596 beschrieben; es wurde zur Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser im Cattundruck vorgeschlagen.

Nr. 90596. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von in der Amidogruppe acidylirtem p-Amido-α-naphtol.

Dr. Otto N. Witt in Berlin.

Vom 2. April 1896 ab.

Wenn man im p-Amido-α-naphtol die vertretbaren Wasserstoffatome der beiden Seitenketten durch Acetylgruppen ersetzt, so können der Theorie nach drei verschiedene Verbindungen entstehen:

1. das bei 158° schmelzende, von Grandmougin und Michel (Ber. d. deutch. chem. Ges. **25**, 978) beschriebene Diacetat, bei welchem sowohl die Amidogruppe, wie die Hydroxylgruppe acetylirt sind;
2. das Amidoacetylnaphtol, bei welchem bloss die Hydroxylgruppe acetylirt ist, und endlich
3. die von mir als „Naphtacetol" bezeichnete Verbindung, in welcher die Hydroxylgruppe intact, die Amidogruppe aber durch Acetyl abgesättigt ist.

Von diesen drei Verbindungen besitzt das Naphtacetol durch seine grosse Reactionsfähigkeit, namentlich den Diazoverbindungen gegen-

über, mit welchen es durch grosse Schönheit ausgezeichnete Farbstoffe erzeugt, ein hervorragendes technisches Interesse.

Für die Herstellung des Naphtacetols war bisher kein Verfahren bekannt, es ist daher die Substanz selbst bisher in der chemischen Literatur noch nicht beschrieben.

Ich habe nun im Gegensatz zu den Angaben von Grandmougin und Michel gefunden, dass Essigsäureanhydrid auf p-Amido-α-naphtol in der Weise reagirt, dass zuerst die Amidogruppe angegriffen wird, die Hydroxylgruppe aber intact bleibt. Erst bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid im Ueberschusse und in der Wärme wird schliesslich das Diacetat gebildet. Ich habe ferner gefunden, dass dieses Diacetat beim Erwärmen mit Natron- oder Kalilauge rasch in Lösung geht und dass dabei nur die am Hydroxyl sitzende Acetylgruppe abgespalten wird, so dass aus der entstandenen wässerigen Lösung ebenfalls Naphtacetol erhalten werden kann.

Für die fabrikmässige Herstellung von Naphtacetol ist es natürlich zweckmässig, die erstgenannte Bildungsweise zu Grunde zu legen und nur so viel Essigsäureanhydrid zu verwenden, als für die Bildung eines Monoacetats erforderlich ist. Es hat sich ferner als empfehlenswerth erwiesen, das anzuwendende Essigsäureanhydrid zu verdünnen, zu welchem Zwecke Eisessig das geeignetste Mittel ist. Das nachstehende Verfahren liefert Naphtacetol in reinem Zustande und mit vorzüglichen Ausbeuten:

10 kg trockenen salzsauren p-Amido-α-naphtols werden fein zerrieben und in einem emaillirten eisernen Kessel mit

5 kg feingepulvertem, entwässertem Natriumacetat innig vermengt und alsdann mit einem Gemisch aus

5 kg Essigsäureanhydrid und

10 kg Eisessig

übergossen und gut durchgerührt. Die Masse schmilzt unter starker Erwärmung zu einem dünnflüssigen Brei, aus welchem das Naphtacetol durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden kann. Zweckmässiger ist es indessen, den als Verdünnungsmittel zugesetzten Eisessig zusammen mit dem aus dem Essigsäureanhydrid und dem angewendeten Natriumacetat entstandenen ganz oder theilweise, am besten im Vacuum, abzudestilliren und das zurückbleibende Naphtacetol durch Waschen mit Wasser von den beigemengten Salzen zu befreien.

Das so erhaltene Product kann aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden und wird dann in atlasglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 187° C. erhalten. In seinen Eigenschaften ist es den Naphtolen sehr ähnlich. Es löst sich unzersetzt in ätzenden Alkalien und wird aus concentrirten Lösungen durch Säuren in Form eines Gerinnsels abgeschieden, welches rasch krystallinische Form annimmt.

Sollte bei dem beschriebenen Verfahren durch unvorsichtiges Arbeiten oder durch irrthümliche Verwendung eines zu grossen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid Amidonaphtoldiacetat entstanden sein, so ist das Endproduct der Reaction nicht vollkommen klar löslich in verdünnter Natronlauge. Es genügt alsdann, den unlöslichen Antheil abzufiltriren und mit etwa 20 proc. Natronlauge zu erwärmen, bis vollkommene Lösung eintritt. Es ist alsdann das Diacetat in Naphtacetol zurückverwandelt, welches durch Säuren aus der Lauge ausgefällt und mit dem direct gebildeten Product vereinigt werden kann.

Ersetzt man in diesem Verfahren das Essigsäureanhydrid durch die Anhydride anderer Säuren, so entstehen dem Naphtacetol analoge Verbindungen.

Einige Beispiele werden die Allgemeinheit der Reaction beweisen.

Lässt man auf ein inniges Gemenge aus 1,5 Thln. trockenem Natriumacetat mit 3 Thln. Amidonaphtolchlorhydrat auf dem Wasserbade 2,3 Thle. Buttersäureanhydrid einwirken, welches mit 10 Thln. Eisessig verdünnt ist, so erhält man glatt das dem Naphtacetol analoge Mono-Butyryl-Amidonaphtol, welches bei 160 bis 161° schmilzt und in weissen, flachen Nadeln krystallisirt. Ersetzt man in dieser Vorschrift das Buttersäureanhydrid durch die äquivalente Menge, nämlich 2,7 Thle. Valeriansäureanhydrid, so entsteht in ganz gleicher Weise das ebenfalls schön krystallisirende Mono-Valerianyl-Amidonaphtol vom Schmelzpunkte 204 bis 205°. Wird endlich wiederum in dieser Vorschrift die äquivalente Menge, nämlich 3 Thle. Benzoësäureanhydrid statt der bisher genannten Fettsäureanhydride zur Anwendung gebracht, so entsteht das aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln krystallisirende Mono-Benzoyl-Amidonaphtol, welches bei 228 bis 229° schmilzt und dessen Eigenschaften ebenfalls denjenigen des Naphtacetols vollkommen analog sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung des in der Amidogruppe acetylirten p-Amido-α-naphtols (Naphtacetols) entweder durch Einwirkenlassen von Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels auf ein Gemenge eines Amidonaphtolsalzes mit Natriumacetat bei mässiger Wärme oder durch Erwärmen von Diacetylamidonaphtol mit wässerigem kaustischen Alkali bis zur vollständigen Lösung.

2. Die Herstellung von dem Naphtacetol analogen Säurederivaten des p-Amido-α-naphtols durch Verwendung anderer Säureanhydride an Stelle von Essigsäureanhydrid in dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren.

1-4-Naphtylendiamin bildet sich bei der Reduction eines α-Naphtylamin- (para-) azoderivats und wird zweckmässig in Form des

schwerlöslichen Sulfats isolirt (Perkin, Ann. 137, 359; Griess, Ber. 15, 2191). Bamberger und Schieffelin (Ber. 22, 1381) kochen Phenylazo-α-naphtylamin (zweckmässiger verwendet man den Farbstoff aus Sulfanilsäure + α-Naphtylamin) in kleinen Portionen mit Zinkstaub und Wasser, aus dem entfärbten Filtrat scheidet sich auf Zugabe von verdünnter Schwefelsäure das Sulfat in glänzenden Blättchen aus. Die freie Base ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, sie krystallisirt daraus in weissen Blättchen, die sich in feuchtem Zustande an der Luft färben; Schmelzpunkt 120°. Das salzsaure Salz (Blättchen) ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich, die Lösung wird durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, in der Kälte intensiv grün gefärbt. Bei energischer Einwirkung entsteht Naphtochinon. Chlorkalk in stark salzsaurer Lösung erzeugt Naphtochinondichlordiimid, $C_{10}H_6(NCl)_2$ (Friedländer und Bökmann, Ber. 22, 587), das zur Darstellung von Chinonimidfarbstoffen verwendet werden kann (D. R.-P. Nr. 74391).

Die Monoacetylverbindung (Liebermann, Ann. 183, 238) lässt sich durch nicht zu energische Reduction des 4-Nitro-α-acetnaphtalids am besten mit Eisen- und Essigsäure darstellen. Sie ist wesentlich beständiger als das Naphtylendiamin, giebt mit Bichromat ein gut krystallisirendes chromsaures Salz und lässt sich in saurer Lösung im Gegensatz zu Naphtylendiamin glatt in eine Monodiazoverbindung überführen, die zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt werden kann (D. R.-P. Nr. 67426; dieselben Verbindungen entstehen, wenn man die Azoderivate des 4-Nitronaphtylamins alkalisch reducirt, D. R.-P. Nr. 68022; sie sind diazotirbar und lassen sich in Tetrazoderivate des 1-4-Naphtylendiamins überführen).

Die Diacetylverbindung schmilzt bei 302 bis 304°.

1-4-Dioxynaphtalin- und Amidonaphtolsulfosäuren haben vorläufig keine technische Verwendung gefunden und sind nur unvollständig untersucht. Erstere lassen sich durch Reduction der entsprechenden Chinonsulfosäuren, letztere aus den 4-Nitro-, resp. -Azoderivaten einiger α-Naphtolsulfosäuren erhalten. So entsteht die 1-4-Amidonaphtol-3-sulfosäure bei der Reduction von nitrosirter Schäffer'scher α-Naphtol-2-monosulfosäure (Conrad und Fischer, Ann. 273, 114) oder deren Azoderivaten (Reverdin und de la Harpe, Ber. 25, 1403); ferner auch beim Sulfuriren von 1-4-Amidonaphtol mit 10 proc. rauchender Schwefelsäure bei 30 bis 40° (Seidel, Ber. 25, 424).

Sie bildet farblose, schwer lösliche Nadeln, geht durch saure Oxydationsmittel in Naphtochinonsulfosäure, in alkalischer Lösung an der Luft in braune Oxydationsproducte über. Im Gegensatz zum 1-4-Amidonaphtol lässt sie sich glatt diazotiren, was auf den schützenden Einfluss der o-Sulfogruppe auf das Hydroxyl zurückzuführen ist.

Isomere Mono- und Disulfosäuren wurden von Reverdin und de la Harpe aus α-Naphtol-3,5-mono- und 2-7-disulfosäure er-

halten (Ber. 25, 1408, 26, 1281; die Amidoderivate der beiden ersten Säuren dürften zum grössten Theil der o-Reihe angehören). Abweichend ist die von Gattermann (Ber. 26, 1852) beobachtete Bildung einer 1-4-(?) Amidonaphtol-5-sulfosäure bei der elektrolytischen Reduction der 1-5-Nitronaphtalinsulfosäure und die Entstehung einer 1-4-Nitroso-(Amido-) naphtol-3-8-disulfosäure bei der Einwirkung starker Natronlauge auf 1-Nitronaphtalin-3-8-disulfosäure (Friedländer, Ber. 28, 1535).

Technisch von grösserem Interesse wegen ihrer Ueberführbarkeit in 1-4-Disazofarbstoffe sind einige Sulfosäuren des 1-4-Naphtylendiamins, die sich beim Sulfuriren von Monoacetnaphtylendiamin (D. R.-P. Nr. 66354, S. 231) oder bequemer durch Nitriren und Reduction von 1-6- und 1-7-Acetnaphtylaminmonosulfosäure bilden (D. R.-P. Nr. 74177, S. 314). Im ersten Falle scheint nach den Untersuchungen von A. Ammelburg (Journ. pr. Chem. 48, 286) die Sulfogruppe in die Stellung 7 zu treten.

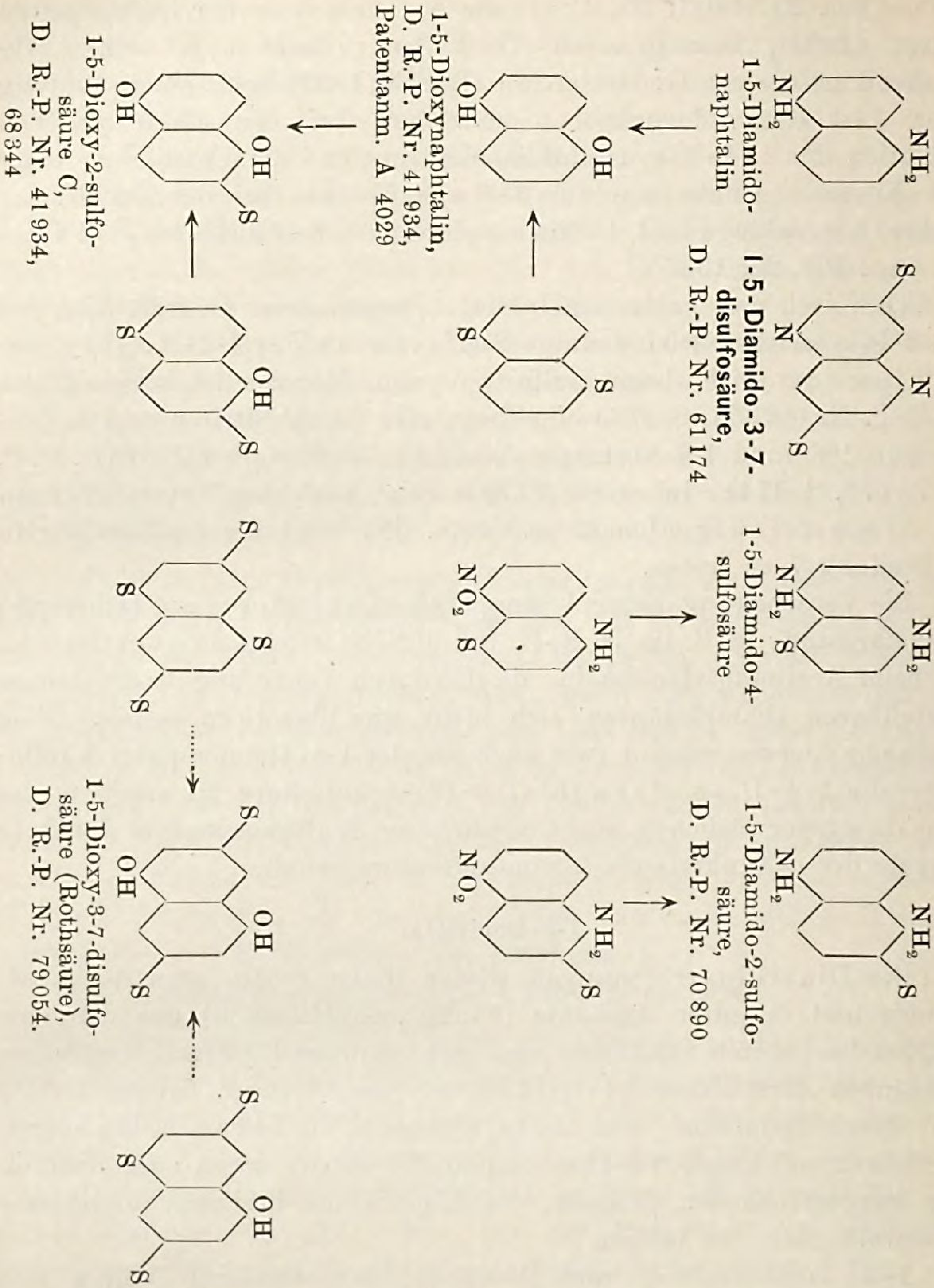
Die Verarbeitung dieser Acetnaphtylendiaminsäuren auf (schwarze) Disazofarbstoffe (z. B. im D. R.-P. Nr. 65273) erfolgt in zwei Stadien, wie beim Acetnaphtylendiamin, da die durch Verseifung leicht daraus darstellbaren Diamidosäuren sich nicht gut diazotiren lassen. Eine Ausnahme hiervon scheint (wie auch bei der 1-4-Amidonaphtol-3-sulfosäure) die 1-4-Diamidonaphtalin-(2)-3-sulfosäure zu machen, die man als schwer lösliches, leicht oxydirbares Spaltungsproduct der Azoderivate der α-Naphtylamin-2-monosulfosäure erhält.

1-5-Derivate.

Die Diamidoverbindungen dieser Reihe erhält man technisch bequem und in guter Ausbeute (häufig ausschliesslich) aus den entsprechenden, durch Dinitriren von Naphtalin und einigen Naphtalinsulfosäuren darstellbaren 1-5-Dinitroderivaten (vergl. Tabelle S. 513, 514) durch Reduction. Sie lassen sich glatt in Tetrazoverbindungen überführen und liefern 1-5-Disazofarbstoffe, welche, wenn auch nicht in sehr ausgesprochenem Maasse, die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle direct zu färben.

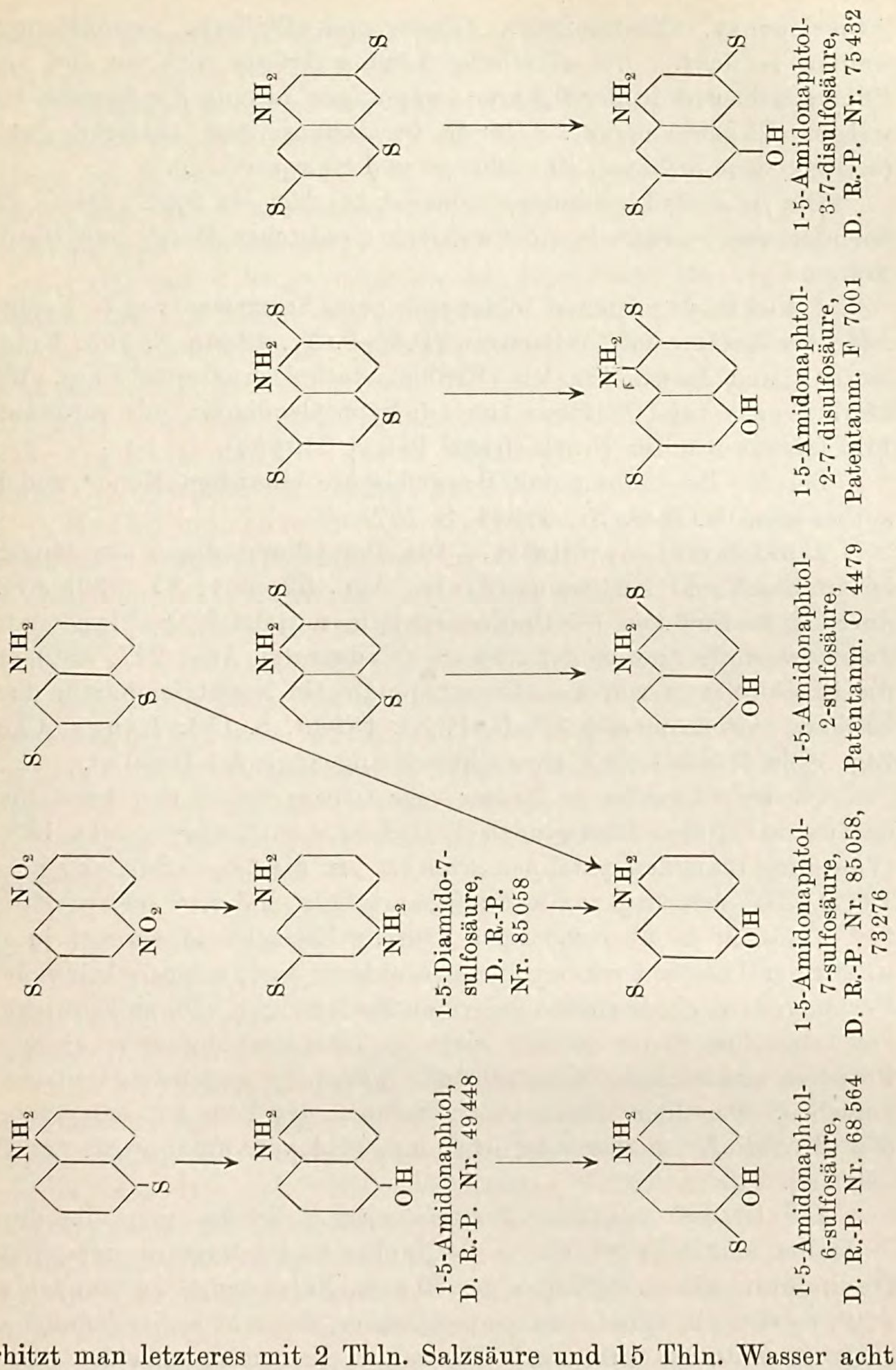
1-5-Amidonaphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren bilden sich fast ausnahmslos beim Verschmelzen von 1-5-α-Naphtylamin-, resp. 1-5-α-Naphtolsulfosäuren, welche keine Perisulfogruppe 8 enthalten (in diesem Falle entstehen stets 1-8-Derivate). Sie combiniren mit ein und zwei Molecülen einer Diazoverbindung (die Amidonaphtolsulfosäuren geben hierbei drei Reihen von Mono-, bezw. Diazofarbstoffen; vergl. S. 591), stehen aber in dieser Hinsicht hinter anderen Isomeren zurück und sind vorläufig für die Farbenfabrikation von nicht sehr hervorragendem Interesse. Die nachstehende Tabelle bringt die bis jetzt dargestellten Verbindungen dieser Gruppe in ihren genetischen Beziehungen.

1-5-Diamido- und Dioxynaphtalinderivate.



1-5-Dioxynaphtalin. Bildungsweisen für diese technisch nicht verwandte Verbindung sind: Einwirkung von Aetznatron (Kali) bei ca. 220° auf 1-5-Naphtalindisulfosäure, wobei intermediär α-Naphtolmonosulfosäure entsteht (D. R.-P. Nr. 41934, S. 139; Bernthsen und Semper, Ber. **20**, 938; Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1887, S. 43) oder auf α-Naphtol-5-monosulfosäure (Cleve, Bull. 1875, S. 513; Erdmann, Ann. **247**, 356; Schultz, Ber. **20**, 3161); Einwirkung von Mineralsäuren auf 1-5-Diamidonaphtalin (Patentanmeldung A 4029 vom 1. September 1894, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin).

1-5-Amidooxynaphtalinderivate.



Erhitzt man letzteres mit 2 Thln. Salzsäure und 15 Thln. Wasser acht Stunden auf 180°, so findet sich nach beendeter Reaction das Dioxynaphtalin als graues krystallinisches Pulver ausgeschieden. Intermediär entsteht 1-5-Amidonaphtol.

Die Verbindung krystallisirt aus Wasser, in dem sie in der Kälte schwer löslich ist, in luftbeständigen, weissen Blättchen und sublimirt in langen Nadeln; sie besitzt von allen Dioxynaphtalinen den höchsten

Schmelzpunkt, 258 bis 260°. Silber- und alkalische Kupferlösungen werden reducirt. Die alkalische Lösung bräunt sich an der Luft. Eisenchlorid ruft in der 0,1 proc., wässerigen Lösung die Ausscheidung weisser Flocken hervor. Durch Oxydationsmittel entsteht Juglon (5-Oxy-α-naphtochinon, Bernthsen und Semper l. c.).

Die Diacetylverbindung schmilzt bei 159 bis 160°. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entstehen Mono- und Disulfosäuren.

1-5-Amidonaphtol bildet sich beim Schmelzen von α-Naphtylamin-5-sulfosäure mit Aetznatron (D. R.-P. Nr. 49448, S. 165; Friedländer und Lagodzinski, Mittheil. technisch. Gewerbemus. Wien 1897), sowie beim Erhitzen von 1-5-Naphtylendiamin mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck (franz. Patent 210950).

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure entstehen Mono- und Disulfosäuren (D. R.-P. Nr. 68564, S. 252).

1-5-Diamidonaphtalin. Die Darstellung dieses am längsten bekannten Naphtylendiamins (Zinin, Ann. **52**, 361; **85**, 329) erfolgt durch Reduction von 1-5-Dinitronaphtalin mittelst Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, Zinn und Salzsäure (Erdmann, Ann. **247**, 360) etc.; die Ueberführung von 1-5-Dioxynaphtalin in Naphtylendiamin durch Erhitzen mit Ammoniak (D. R.-P. Nr. 45549, S. 156; Lange, Chem. Ztg. 1888, S. 856) giebt ein technisch ungenügendes Resultat.

Die freie Base ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen flimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 189,5°. (Von allen Diamidonaphtalinen schmilzt nur die 2-3-Verbindung höher, 191°.) Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind sehr schwer löslich, fast unlöslich in überschüssiger Säure. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung zunächst eine charakteristische, intensiv blauviolette Färbung, dann einen ebenso gefärbten Niederschlag. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht glatt die Tetrazoverbindung, welche mit Phenolen und Aminen Diazofarbstoffe liefert, die ungebeizte Baumwolle anfärben. Dieselben stehen in der Reinheit des Tons den entsprechenden Benzidinfarbstoffen sehr nach und sind von untergeordneter Bedeutung.

1-5-Dioxynaphtalin-2-sulfosäure. Erhitzt man die durch Sulfuriren unter 100° aus 1-5-Naphtolmonosulfosäure darstellbare Disulfosäure mit ca. 3 Thln. einer 60 proc. Natronlauge 16 Stunden auf 250°, so entsteht eine Dioxymonosulfosäure, der sehr wahrscheinlich die obige Constitution zukommt. Ihr saures Natronsalz scheidet sich in grossen, seideglänzenden, wasserfreien Blättchen ab, wenn man die Schmelze in so viel Salzsäure löst, dass gerade eine gesättigte Kochsalzlösung entsteht. Die Lösung der Säure giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine unbeständige blaugrüne Färbung, auf Zusatz von ein bis zwei Tropfen Chlorkalk eine rothbraune, die durch einen Ueberschuss nicht verändert wird. Mit Tetrazodiphenoläther entsteht ein grün-

stichigblau färbender Baumwollfarbstoff (Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co., D. R.-P. Nr. 68344).

Vermuthlich identisch mit dieser Säure ist das erste nicht näher beschriebene Sulfurirungsproduct des 1-5-Dioxynaphtalins, dessen Bildung im D. R.-P. Nr. 41934, S. 139, beschrieben wird. Welche Stellung der ebenda erwähnten 1-5-Dioxynaphtalindisulfosäure zukommt, muss dahingestellt bleiben. Als 1-5-Dioxynaphtalin-3-7-disulfosäure ist vermuthlich die sogenannte Rothsäure aufzufassen, die sich neben der „Gelbsäure“, 1-3-Dioxynaphtalin-5-7-disulfosäure, beim Schmelzen von Naphtalin-1-3-5-7-tetrasulfosäure bildet. Vergl. darüber D. R.-P. Nr. 79054, S. 390. Wohl dieselbe Säure entsteht nach einer versagten Patentanmeldung K 12732 vom 22. März 1895, von Kalle und Co., aus α-Naphtol-3-5-7-trisulfosäure beim Erhitzen mit 50 proc. Natronlauge auf 150 bis 160°.

1-5-Amidonaphtol-2-monosulfosäure entsteht nach den Angaben der versagten Patentanmeldung C 4479 vom 27. Februar 1892 der chemischen Fabrik Grünau, Landshoff und Mayer, durch 10- bis 12 stündiges Erhitzen von α-naphtylamin-2-5-disulfosaurem Natron (D. R.-P. Nr. 56563, S. 193) mit der gleichen Menge 50 proc. Natronlauge auf 240 bis 270°. Sie fällt als in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag auf Zusatz von Mineralsäuren zu der verdünnten Schmelze aus und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln. Sie liefert ein krystallisirbares Natriumsalz, eine gelbe Diazoverbindung und vereinigt sich mit Tetrazodiphenyl zu einem Baumwolle rein blau färbenden Disazofarbstoff.

1-5-Amidonaphtol-7-monosulfosäure, vergl. D. R.-P. Nr. 73276, S. 301 und Nr. 85058, S. 466.

1-5-Amidonaphtol-6-monosulfosäure. Diese Constitution besitzt vermuthlich das erste Sulfurirungsproduct des 1-5-Amidonaphtols, vergl. D. R.-P. Nr. 68564, S. 252.

1-5-Amidonaphtoldisulfosäure lässt sich erhalten, wenn man Amidonaphtol mit 4 Thln. ca. 23 proc. rauchender Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe in Wasser klar löslich ist; aus dem mit Wasser verdünnten Sulfurirungsgemisch fällt Kochsalz das saure Natriumsalz einer Disulfosäure, welches, wie auch die freie Säure, in Wasser leicht löslich ist. Eisenchlorid färbt schwach olivgrün, Chlorkalk tieforange, mit salpetriger Säure entsteht eine gelbe Diazoverbindung. Die Combination mit Tetrazodiphenyl färbt Baumwolle dunkelbau. Die Stellung der Sulfogruppen ist vermuthlich 4.6. ($NH_2 : OH = 1:5$) (Patentanmeldung A 3767 vom 6. Februar 1894, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin — versagt).

1-5-Amidonaphtol-2-7-disulfosäure bildet sich beim Erhitzen von α-Naphtylamin-2-5-7-trisulfosäure mit dem gleichen Gewicht 80 proc. Kali- oder Natronlauge auf 180 bis 200°, bis eine Probe mit Diazoverbindungen combinirt keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr

erkennen lässt. Beim Ansäuern fällt die Säure als schwer lösliches, aus heissem Wasser in Nädelchen krystallisirendes saures Natriumsalz aus. Das neutrale Natriumsalz ist sehr leicht löslich und nicht aussalzbar. Das saure Baryumsalz ist schwer löslich. Die Lösungen der Salze fluoresciren blau. Die wasserlösliche Diazoverbindung wird durch Kochsalz als orangerother Krystallbrei abgeschieden. Zu Alkalien oder Sodalösung gesetzt liefert sie eine prachtvoll himmelblaue, aber sehr unbeständige und bald in orange übergehende Färbung. Die Lösung des sauren Natriumsalzes wird durch Eisenchlorid weinroth, durch Chlorkalklösung gelb gefärbt (Patentanmeldung F 7001 vom 16. August 1893, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. — versagt).

1-5-Amidonaphtol-3-7-disulfosäure. Die vorliegenden Angaben beschränken sich auf die des D. R.-P. Nr. 75432, S. 347.

1-5-Diamidonaphtalin-2-monosulfosäure lässt sich durch Nitriren und Reduction aus α-Naphtylamin-2-monosulfosäure darstellen, vergl. darüber D. R.-P. Nr. 70890, S. 282. Bei der Hydrolyse entsteht 1-5-Naphtylendiamin (Friedländer und Kielbasinski, Ber. **29**, 1979); eine isomere

1-5-Diamidonaphtalin-3-monosulfosäure entsteht nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 85058, S. 466, durch Reduction der entsprechenden Dinitrosäure; durch Erhitzen mit verdünnten Säuren geht sie in 1-5-Amidonaphtolsulfosäure über.

1-5-Diamidonaphtalin-4-monosulfosäure erhielten Nietzki und Zübelen (Ber. **22**, 451) durch Nitriren und Reduction acetylirter Naphthionsäure.

Wichtiger als diese Monosulfosäuren (welche sämmtlich mit Mineralsäuren gut krystallisirende Salze liefern) ist die

1-5-Diamidonaphtalin-3-7-disulfosäure, die man leicht durch Dinitriren von 3-7-(2-6)-Naphtalindisulfosäure und Reduction der durch Kochsalz isolirten Dinitrodisulfosäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 61174, S. 214, darstellen kann. (In nahezu identischer Weise wird die Gewinnung der Säure auch in der versagten Patentanmeldung O 1430 vom 3. December 1890 von K. Oehler beschrieben.)

Die Eigenschaft des 1-5-Naphtylendiamins, Baumwolle direct färbende Disazofarbstoffe zu liefern, ist in diesem Derivat desselben noch gesteigert. Sie dient zur Darstellung verschiedener Baumwollazofarbstoffe, wie Diamingoldgelb, Diaminviolett, Diaminbronze u. a.

Eine von obiger Säure verschiedene

1-5-Diamidonaphtalindisulfosäure, von unbekannter Stellung der Sulfogruppen, entsteht nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 79577, S. 402, durch Einwirkung von Bisulfit auf 1-5-Dinitronaphtalin. Die Reaction wird, zum Theil wegen ungenügender Ausbeute, nicht praktisch verwerthet.

1-6- = 2-5-Derivate.

Für die technische Gewinnung von 1-6-Diamidonaphtalindisulfosäuren können Naphtalin-1-5- und 1-6-disulfosäuren als Ausgangsmaterial dienen, die beim Dinitriren ziemlich einheitliche Dinitrosäuren obiger Stellung liefern (vergl. Tabelle S. 514). Die daraus durch Reduction darstellbaren Diamidosäuren haben sich jedoch vorläufig wenig geeignet zur Darstellung von Farbstoffen erwiesen.

Für die Gewinnung von 1-6-Amidooxy- oder Oxyamidoderivaten aus α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren mittelst der Natronschmelze ist zu berücksichtigen, dass bei α-Säuren etwa vorhandene Sulfogruppen 5 und 8 eher angegriffen werden als die Sulfogruppe 6, wodurch die Zahl der für diesen Zweck verfügbaren Säuren sich sehr einschränkt. Die technisch am leichtesten zugänglichen Säuren sind die α-Naphtylamin-3-6-, 4-6- und die β-Naphtylamin-5-7-disulfosäure, welche auch technisch auf diese Verbindungen verarbeitet werden.

1-6- und 2-5-Amidonaphtol sind ihrer leichten Oxydirbarkeit wegen unbequem darstellbar, daher auch die aus ihnen durch Sulfuriren erhältlichen Sulfosäuren vorläufig keine Verwendung zu finden scheinen. Dasselbe gilt vom 1-6-Dioxynaphtalin und dessen Sulfosäuren.

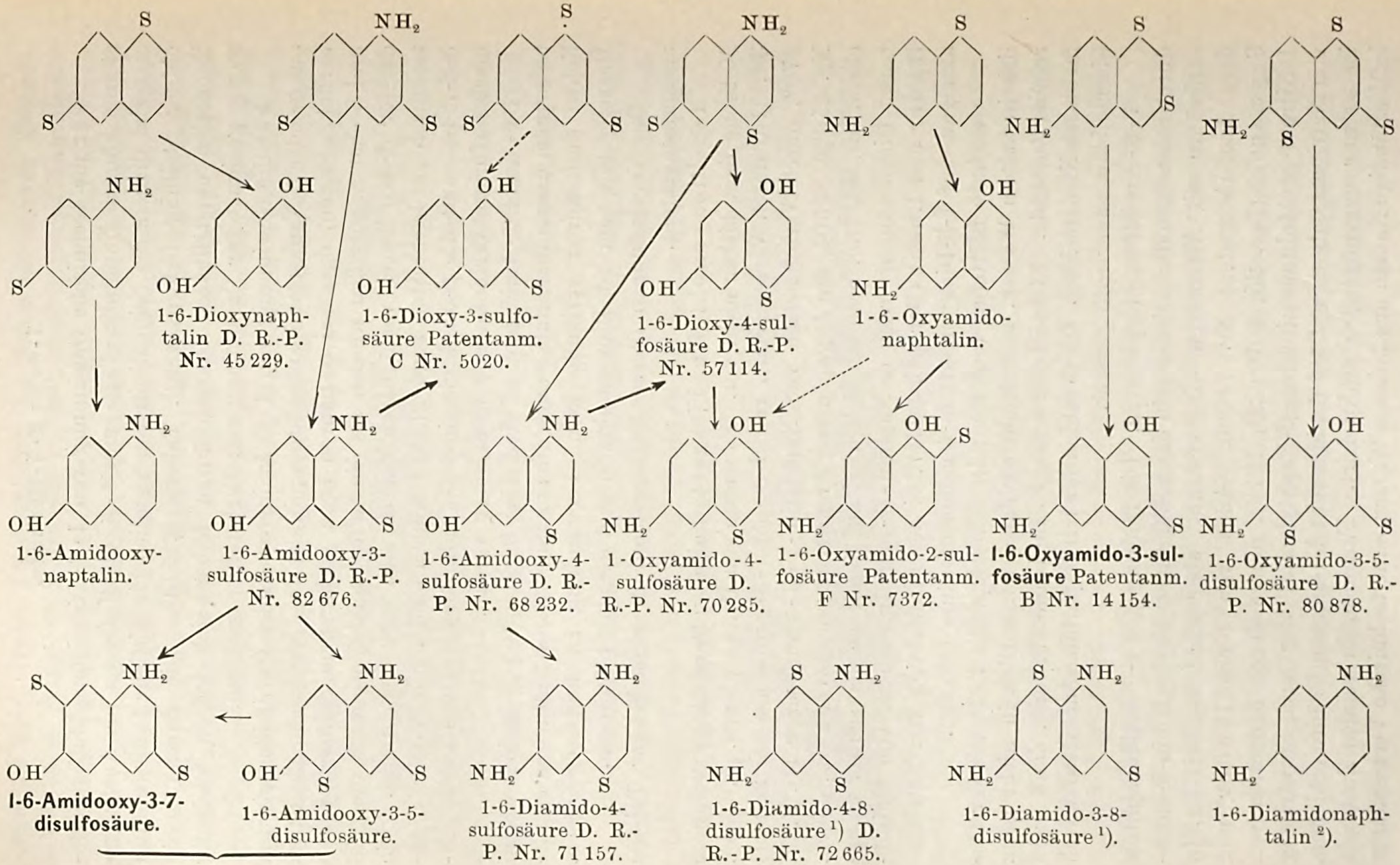
Die Verbindungen dieser Stellung sind in umstehender Tabelle zusammengestellt.

1-6-Dioxynaphtalin. Eine zur technischen Darstellung geeignete Methode liegt bisher nicht vor. Es wurde von Claus (Journ. pr. Chem. **39**, 316) durch Verschmelzen von β-Naphtol-5-sulfosäure bei 260 bis 270°, durch Verschmelzen von Naphtalin-1-6-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 45229, S. 504, die Angaben von Armstrong und Graham, Journ. chem. soc. **39**, 139, beziehen sich wohl auf Gemische der schwer trennbaren Disulfosäuren) resp. α-Naphtol-6-monosulfosäure, von Friedländer und Lucht (Ber. **26**, 3034) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf 1-6-Dioxynaphtalin-4-monosulfosäure erhalten.

Gezähnte Blättchen (aus Benzol), Schmelzpunkt 135°, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht oxydabel namentlich in nicht ganz reinem Zustande. Eisenchlorid erzeugt eine blaue Färbung, dann einen farblosen Niederschlag. Die Combination mit Naphthionsäure ist alkalisch himmelblau, sauer roth gefärbt.

1-6-Amidooxynaphtalin. Die Bildung des 1-6-Amidonaphtols durch Schmelzen der (schwer rein darstellbaren) α-Naphtylamin-6-monosulfosäure mit Aetznatron wird erwähnt, aber nicht beschrieben, in dem Azofarbenpatent Nr. 74060. Auch von Friedländer und Szymanski (Ber. **25**, 2079; **29**, 1979), die es durch Reduction von 1-Nitro-6-naphtol (aus nitrirtem β-Naphtylamin) oder durch Einwirkung von Natriumamalgam auf 1-6-Amidonaphtol-4-monosulfosäure erhielten, ist es nur ungenügend charakterisirt. Farblose, in reinem Zustande luftbeständige Nadeln aus heissem Wasser, ohne technische Verwendung.

1-6-Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalinderivate.



[1]) Aus den entsprechenden Dinitrosäuren dargestellt.

[2]) Aus Dioxynaphtalin oder Amidonaphtol durch Erhitzen mit Ammoniak oder durch Reduction von Nitro-β-naphtylamin dargestellt.

1-6-Oxyamidonaphtalin (2-5-Amidonaphtol). Darstellbar durch Verschmelzen von β-Naphtylamin-5-monosulfosäure mit Aetznatron bei 260 bis 270° (Patentanmeldung F 7372 vom 16. Februar 1892, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer und Co. — versagt; ohne detaillirtere Angaben). Friedländer und Lucht (Ber. **26**, 3034) erhielten die Verbindung durch Einwirkung von Natriumamalgam auf 1-6-Oxyamidonaphtalin-4-monosulfosäure. Bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei isomere Monosulfosäuren.

1-6-Diamidonaphtalin. Die im D. R.-P. Nr. 45788, S. 160, beschriebene Ueberführung von Dioxynaphtalin in Naphtylendiamin giebt ein technisch ganz ungenügendes Resultat. Rein erhalten wurde die Verbindung durch Reduction des 5-Nitro-2-naphtylamins (Friedländer und Szymanski, Ber. **25**, 2080) oder durch Abspalten der Sulfogruppe aus 1-6-Diamidonaphtalin-4-mono- oder 4-8-disulfosäure durch Natriumamalgam (Friedländer und Kielbasinski, Ber. **29**, 1979). Farblose, in heissem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 77,5°. Die blau fluorescirende wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid und Chlorkalk dunkelviolettbraun gefärbt, Diacetylverbindung Schmelzpunkt 257°. Die Disazoderivate der Base zeigen keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser.

1-6-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure. In reinem Zustande lässt sich die Säure durch sechsstündiges Erhitzen der 1-6-Oxyamido-3-sulfosäure mit 3 Thln. Wasser auf 200° gewinnen (Patentanmeldung C 5020 vom 30. März 1894, L. Cassella und Co. — versagt); sie entsteht auch beim Verschmelzen von Naphtalin-1-3-6-tri- oder α-Naphtol-3-6-disulfosäure und ist jedenfalls in dem Säuregemenge enthalten, welches beim Verschmelzen roher Naphtalintrisulfosäure des D. R.-P. Nr. 38281 mit Aetznatron bei 250° entsteht, vergl. D. R.-P. Nr. 42261, S. 148. Aber auch bei Verarbeitung reiner Naphtalintrisulfosäure verläuft die Schmelze nicht einheitlich (entgegen den Angaben des D. R.-P. Nr. 63015), es bildet sich neben 1-6-Dioxy-3-sulfosäure auch 1-3-Dioxy-6-sulfosäure, überdies ist es schwer, die Reaction auf diese Phase zu beschränken, bei weiterer Einwirkung, namentlich einer etwas verdünnteren Natronlauge, tritt sehr leicht eine völlige Aufspaltung einer Naphtalinhälfte ein unter Bildung von m-Kresol. Vergl. hierüber D. R.-P. Nr. 81484, S. 431.

Die sauren Salze der reinen Säure sind durchweg ziemlich schwer löslich, das Natronsalz ist gut aussalzbar. Ihre alkalischen Lösungen fluoresciren rothblau, mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelgrüne Färbung, mit Nitrit eine gelb gefärbte, sehr leicht lösliche Nitrosoverbindung. Die Combination mit Sulfanilsäure ist rothorange, mit p-Diaminen violett bis blauroth von guter Säure- und erheblicher Lichtechtheit.

Die isomere

1-6-Dioxynaphtalin-4-monosulfosäure ist in dem nach-

stehenden D. R.-P. Nr. 57114 beschrieben. Sie findet keine technische Verwendung. Beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck wird die β-Hydroxylgruppe 6 durch NH_2 ersetzt, vergl. D. R.-P. Nr. 70285, S. 269.

Nr. 57114. Cl. 22. Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtylamindisulfosäure.

Dahl und Co. in Barmen.

Vom 24. December 1889.

Die in der Patentschrift Nr. 41957 beschriebene α-Naphtylamindisulfosäure II, deren Kalksalz in 80 proc. Spiritus löslich ist, hat sich bis jetzt als technisch werthlos erwiesen.

Beim Schmelzen des Natronsalzes dieser Säure, welche nach dem im oben genannten Patent beschriebenen Sulfurirungsverfahren in ziemlich bedeutender Menge entsteht (ca. 30 proc. des Sulfurirungsgemisches), mit Aetznatron kann sowohl die Amido- als auch eine Sulfogruppe mit Leichtigkeit entfernt und durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden.

Die auf diese Art erhaltene Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche, da das Ausgangsmaterial ein α-Naphtylaminderivat ist, eine Hydroxylgruppe in der α-Stellung besitzt, krystallisirt aus salzhaltigem Wasser in schmalen Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Ihr neutrales Natronsalz ist in Wasser und starkem Alkohol (95 proc.) sehr leicht löslich und krystallisirt daraus ebenfalls in schmalen Blättchen.

Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine schwach grünlichblaue Färbung, die rasch in Braun übergeht.

In saurer Lösung erzeugt salpetrige Säure eine Nitrosoverbindung, welche schwer löslich ist und schon bei verhältnissmässig geringer Concentration ausfällt.

Mit Diazoverbindungen erzeugt die Dioxynaphtalinmonosulfosäure werthvolle rothe bis blaue Azofarbstoffe.

Beispiel: 150 kg α-naphtylamindisulfosaures Natron werden in eine auf 180° erhitzte Lösung von 600 kg Aetznatron in 100 kg Wasser eingetragen und sechs bis zehn Stunden auf 200 bis 220° C. erhitzt. Es entweicht Ammoniak und fast zu gleicher Zeit wird eine Sulfogruppe abgespalten. Die Reaction ist beendigt, wenn in einer Probe keine α-Naphtylamindisulfosäure mehr nachzuweisen ist.

Die Schmelze wird alsdann in ca. 2000 Liter heissem Wasser gelöst, mit Salzsäure vollständig abgesättigt und heiss filtrirt. Nach dem Erkalten der klaren, nur wenig gelb gefärbten Lösung scheidet sich beinahe alle Dioxynaphtalinmonosulfosäure in schönen Krystallen aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch Schmelzen von α-Naphtylamindisulfosäure II des Patentes Nr. 41957 mit Aetznatron.

1-6-Amidooxynaphtalin-3-monosulfosäure. Die Darstellung dieser Säure durch Verschmelzen von α-Naphtylamin-3-6-disulfosäure und Trennung von der gleichzeitig in untergeordneter Menge entstehenden 1-3-Amidonaphtol-6-monosulfosäure sind im D. R.-P. Nr. 82676, S. 444, beschrieben. Beim Erhitzen mit Wasser geht die Säure in 1-6-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure über, bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entstehen je nach den Versuchsbedingungen:

1-6-Amidooxynaphtalin-3-5- und 3-7-disulfosäure, von denen sich die erste in die technisch wichtige zweite überführen lässt. Vergl. hierüber D. R.-P. Nr. 84952, S. 463.

1-6-Amidooxynaphtalin-4-monosulfosäure entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 68232, S. 249, beim Verschmelzen der als Nebenproduct bei der Sulfurirung von α-Naphtylamin gebildeten α-Naphtylamin-4-6-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 41957, S. 142). Bei höherer Temperatur entsteht 1-6-Dioxy-, beim Erhitzen mit Ammoniak 1-6-Diamidonaphtalin-4-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 57114, S. 626; Nr. 71157, S. 359). Die technische Verwendung sämmtlicher Säuren dieser Provenienz wird durch die Unbequemlichkeit ihrer Darstellung sehr erschwert. Dasselbe gilt von der folgenden

1-6-Oxyamidonaphtalin-4-sulfosäure, die beim Erhitzen von 1-6-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure mit Ammoniak gewonnen werden kann, D. R.-P. Nr. 70285, S. 269. Vielleicht identisch damit ist die schwer lösliche der beiden beim Sulfuriren von 1-6-Oxyamidonaphtol entstehenden

1-6-Oxyamidonaphtolsulfosäuren, die nach der versagten Patentanmeldung F 7372 vom 16. Februar 1894 der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in folgender Weise erhalten werden:

1 Thl. 2-5-Amidonaphtol wird mit 5 Thln. Schwefelsäure von 66^0 B. bei 20 bis 30^0 gelöst. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei, der in 20 Thle. Wasser eingetragen wird. Die hierdurch krystallinisch abgeschiedenen Sulfosäuren werden abfiltrirt und in ihre Calciumsalze übergeführt. Versetzt man die Lösung derselben in 40 Thln. Wasser mit überschüssiger Salzsäure, so fällt eine schwer lösliche Säure aus (ca. 30 Proc.), eine leicht lösliche kann aus dem Filtrat durch Aussalzen isolirt werden (ca. 70 Proc.).

Die Salze der schwer löslichen Säure fluoresciren in Lösung rothviolett, Eisenchlorid erzeugt einen missfarbenen Niederschlag, Chlorkalk eine braune Lösung, dann einen braunen Niederschlag, die Diazoverbindung ist hellgelb und schwer löslich, beim Eingiessen in Sodalösung entsteht ein brauner Niederschlag, ihre Combination mit R-Salz

ist braunroth und leicht löslich. Der alkalisch combinirte Benzidinfarbstoff ist braunviolett, mit Ammoniak blau, lässt sich auf der Faser diazotiren und giebt mit β-Naphtol entwickelt braun.

Die Salze der leicht löslichen Säure fluoresciren in Lösung leuchtend violett. Eisenchlorid erzeugt einen blaugrauen Niederschlag, Chlorkalk eine braune Lösung, dann einen Niederschlag, die gelbe lösliche Diazoverbindung giebt mit Sodalösung zunächst eine rothviolette Lösung, dann einen blauen Niederschlag, mit R-Salz ein lösliches Blauroth, der rothviolette Benzidinfarbstoff wird durch Ammoniak roth, auf der Faser diazotirt und mit β-Naphtol entwickelt blau.

Die Säuren finden keine technische Verwendung.

1-6-Oxyamidonaphtalin-3-sulfosäure. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieser Säure, aus welcher einige direct ziehende Baumwollazofarbstoffe (Oxaminviolett u. A.) dargestellt werden, bildet die durch Sulfuriren von β-Naphtylamin-5- oder -7-monosulfosäure erhältliche β-Naphtylamin-5-7-disulfosäure (vergl. Tabelle S. 545). Nach der versagten Patentanmeldung B. 14154 vom 2. Januar 1893 der Badischen Anilin- und Sodafabrik geht diese Säure beim Verschmelzen mit 3 Thln. Aetznatron und 0,6 Thln. Wasser bei 170 bis 180°, oder beim Erhitzen mit 50 proc. Natronlauge auf 180 bis 195° glatt in die Amidonaphtolsulfosäure über. (Bei höherer Temperatur entsteht unter Abspaltung von Ammoniak eine Dioxysäure.) Die Säure ist in Wasser ziemlich schwer löslich, Eisenchlorid färbt in der Kälte kaum, in der Hitze entsteht eine braunschwarze Fällung, die Diazoverbindung ist hellgelb, schwer löslich, in Soda gegossen liefert sie kalt eine weinrothe Färbung, beim Erwärmen einen violettschwarzen Niederschlag, die Combination mit R-Salz ist violettroth, der Benzidinfarbstoff rothviolett.

1-6-Oxyamidonaphtalin-3-5-disulfosäure. Vergl. D. R.-P. Nr. 80878, S. 421.

1-6-Diamidonaphtalin-4-disulfosäure. Hinsichtlich der Darstellung aus 1-6-Amidonaphtolsulfosäure vergl. D. R.-P. Nr. 71157 (nicht 77157), S. 359. Das Natriumsalz krystallisirt mit $1^1/_2$ H_2O in Tafeln. Die Lösungen der Salze zeigen eine starke blauviolette Fluorescenz. Die Säure zeigt gleichzeitig basische Eigenschaften und liefert mit Mineralsäuren Salze (Friedländer und Kielbasinski, Ber. **29**, 1978).

1-6-Diamidonaphtalin-4-8-disulfosäure. Aus der entsprechenden, durch Dinitriren von Naphtalin-1-5-disulfosäure darstellbaren Dinitrosäure; vergl. D. R.-P. Nr. 72665, S. 294, sowie Ber. **29**, 1978, 2574.

1-6-Diamidonaphtalin-3-8-disulfosäure. Auf demselben Wege aus Naphtalin-1-6-disulfosäure darstellbar. Die freie Säure bildet schwer lösliche Nädelchen. Ihre Salze fluoresciren in Lösung violett. Das neutrale Natriumsalz krystallisirt aus verdünnter Natronlauge in

schön ausgebildeten Nadeln, das Baryumsalz in breiten schillernden Nadeln. Die Tetrazoverbindung, blassgelbe Nadeln, ist ziemlich schwer löslich. Die Combinationen mit Diazoverbindungen sind blaustichiger als die der isomeren 4-8-Disulfosäure (Friedländer und Kielbasinski, Ber. **29**, 1978, 2574).

1-7-(2-8-) Derivate.

Von den nicht sulfirten Verbindungen dieser Stellung liegt bis jetzt nur für das 1-7-Amidonaphtol eine technisch brauchbare Darstellungsmethode vor. 1-7-Dioxy- und Diamidonaphtalin fanden bisher keine Verwendung. Von den Sulfoderivaten ist, ausschliesslich für die Herstellung von Baumwollazofarbstoffen, die durch Sulfurirung von 1-7-Amidonaphtol darstellbare Amidonaphtol-4-sulfosäure und vor allem die sogenannte γ-Amidonaphtolsulfosäure (1-7-Oxyamido-3-sulfosäure) von praktischem Interesse. 1-7-Diamidonaphtalinsulfosäuren sind vorläufig nicht bekannt.

Den genetischen Zusammenhang dieser Verbindungen erläutert die umstehende Tabelle.

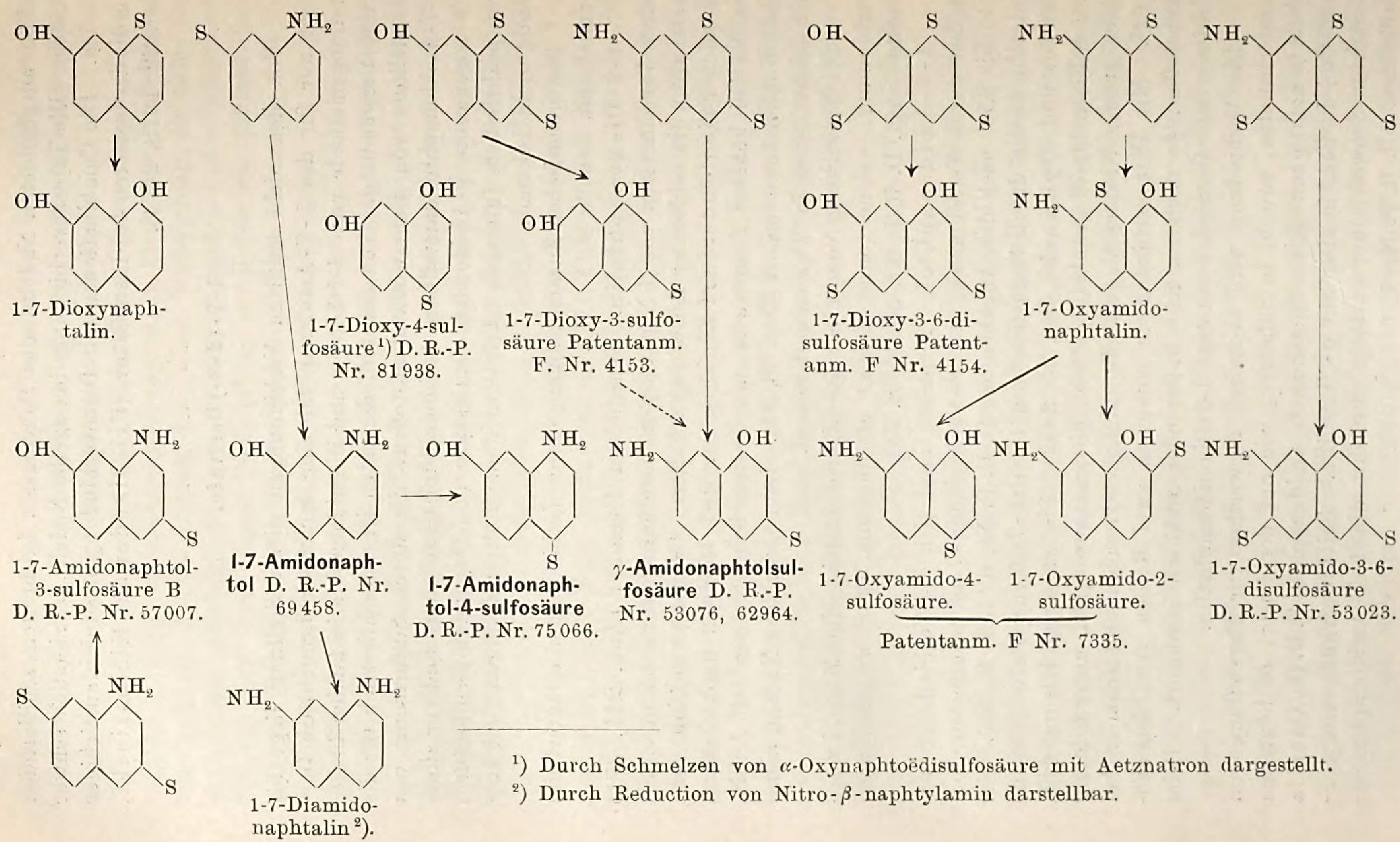
1-7-Dioxynaphtalin. Wurde von Emmert (Ann. **241**, 371) durch Verschmelzen von β-Naphtol-γ-monosulfosäure (Croceïnsäure) mit Aetznatron (in schlechter Ausbeute) erhalten. Bequemer gewinnt man es nach Friedländer und Zinberg aus 1-7-Dioxy-2-naphtoësäure, welche bei höherer Temperatur, am besten beim Kochen mit Anilin, glatt Kohlensäure verliert (Ber. **29**, 39). Lange, farblose Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser und Benzol.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure entsteht eine Mononitrosoverbindung, welche (ohne Erfolg) als Beizenfarbstoff vorgeschlagen wurde (vergl. D. R.-P. Nr. 53915, S. 78).

1-7-Amidonaphtol. Technisch lässt sich die Verbindung darstellen durch Verschmelzen der α-Naphtylamin-7-monosulfosäure bei 245 bis 250° nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 69458, S. 257. Sie entsteht ferner durch Reduction von 1-Nitro-7-oxynaphtalin (Friedländer und Szymanski, Ber. **25**, 2082). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grünblau gefärbt, die salzsaure grün, unter Bildung eines grünen Niederschlages. Die Monoacetylverbindung schmilzt bei 162°. Mit Diazoverbindungen entstehen zwei Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem man sauer oder alkalisch combinirt. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht 1-7-Diamidonaphtalin.

Die Verbindung wird technisch verwerthet zur Darstellung von Azofarbstoffen, sowohl in Substanz, wie auf der Faser, in letzterem Falle in nicht ganz reinem Zustande als Amidonaphtol B. D. (L. Casella und Co.) in Combination mit p-Nitranilin. Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entsteht zunächst die 1-7-Amidonaphtol-4-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 75066, S. 332.

1-7-Dioxy- und Amidooxynaphtalinderivate.



[1]) Durch Schmelzen von α-Oxynaphtoëdisulfosäure mit Aetznatron dargestellt.

[2]) Durch Reduction von Nitro-β-naphtylamin darstellbar.

1-7-Oxyamidonaphtalin. Lässt sich (nicht sehr glatt) durch Verschmelzen der β-Naphtylamin-8-monosulfosäure bei 260 bis 270° darstellen. Friedländer und Zinberg (Ber. 29, 40) erhielten es durch Erhitzen von 1-7-Dioxynaphtalin mit Ammoniak auf 170 bis 180°. Silberglänzende, in feuchtem Zustande sich schnell bräunende Blättchen. Schmelzpunkt 158°. In wässeriger Lösung wird es von Eisenchlorid schmutzig violett gefärbt. Die alkalilösliche Monoacetylverbindung schmilzt bei 210 bis 211° (Patentanmeldung F 7335 vom 2. Februar 1894, Farbenfabriken Elberfeld — versagt). Beim Sulfuriren bei gewöhnlicher Temperatur entstehen zwei isomere Monosulfosäuren.

1-7-Diamidonaphtalin. Wurde von Friedländer und Szymansky (Ber. 25, 2082) durch Reduction des entsprechenden beim Nitriren von β-Naphtylamin entstehenden 8-Nitro-β-naphtylamins oder beim Erhitzen von 1-7-Amidonaphtol mit Ammoniak erhalten. Ziemlich leicht löslich in Wasser, aus dem es in langen, luftempfindlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 117,5° krystallisirt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Das Sulfat und Hydrochlorat sind in Wasser leicht löslich. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 213°.

Ob mit dieser oder mit der 1·6-Verbindung ein Diamidonaphtalin identisch ist, welches Löwe (Ber. 23, 2546) durch Eliminiren der Amidogruppe des Dinitro-β-naphtylamins und Reduction des entstehenden Dinitronaphtalins erhielt, geht aus seinen Angaben mit Sicherheit nicht hervor.

1-7-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure. Die Angaben über diese Säure, die durch Verschmelzen von α-Oxynaphtoë-4-7-disulfosäure, aber auch aus α-Naphtol- resp. α-Naphtylamin-4-7-disulfosäure gewonnen werden kann, beschränken sich auf die des D. R.-P. Nr. 81 938, S. 439. Die Azoderivate sind in der Nuance denen der folgenden Säure sehr ähnlich.

1-7-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure G. β-Naphtoldisulfosäure G tauscht bei der Einwirkung von wenig Aetznatron (0,4 bis 0,6 Thln.) bei 220 bis 230° glatt die Sulfogruppe 8 gegen Hydroxyl aus. (Bei höherer Temperatur, 260 bis 320°, entsteht unter Aufspaltung des Molecüls Oxytoluylsäure, D. R.-P. Nr. 81 333, S. 430.) Die Beendigung der Reaction erkennt man an dem Verschwinden der Fluorescenz, der wässerigen Lösung einer Probe der Schmelze.

Das Natronsalz der Dioxysäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, etwas schwerer in Kochsalzlösung, aus der es in centimeterlangen Nadeln krystallisirt. Eisenchlorid liefert eine rasch verbleichende grüngelbe Färbung, Chlorkalklösung eine auch auf Zusatz eines Ueberschusses beständige intensive Rothfärbung. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht als Endproduct der Reaction Triamidonaphtalin (D. R.-P. Nr. 89 061, S. 481), intermediär Amidonaphtolsulfosäure (D. R.-P. Nr. 62 964, S. 223). (Patentanmeldung F 4153 vom 5. Mai 1889, Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning — versagt.)

1-7-Dioxynaphtalin-3-6-disulfosäure. Erhitzt man β-naphtol-3-6-8-trisulfosaures Natron (D. R.-P. Nr. 22038, S. 95) mit 0,3 bis 0,4 Thln. Aetznatron und wenig Wasser im Autoclaven mit Rührwerk drei bis vier Stunden auf 230 bis 240° bis zum Verschwinden der grünen Fluorescenz in einer Probe der wässerigen Lösung, so entsteht ein Gemisch von ca. 30 Proc. 2-3-Dioxy-6-8- und 70 Proc. 1-7-Dioxy-3-6-disulfosäure. Letztere lässt sich durch die geringere Löslichkeit ihres Natriumsalzes in Kochsalzlösung von ersterer trennen (Patentanmeldung F 4154 vom 6. Mai 1889, Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning — versagt). Die Eigenschaften der Säure sind im D. R.-P. Nr. 67563, S. 243, tabellarisch genauer und correcter angegeben. Die Verbindung findet keine technische Verwendung.

1-7-Dioxynaphtalin-2-4-disulfosäure. Die Existenz dieser Säure, die durch Verschmelzen von α-Naphtoltrisulfosäure-2-4-7 darstellbar sein soll, wird ohne nähere Angaben im D. R.-P. Nr. 77552 erwähnt.

1-7-Amidonaphtol-3-sulfosäure. Die Bildung dieser Säure, die sich von der γ-Amidonaphtolsulfosäure nur durch Vertauschung der NH_2- und OH-Gruppen unterscheidet, ist in den beiden Farbstoffpatenten Nr. 57007 und 58352 beschrieben. Das Ausgangsmaterial bildet die α-Naphtylamin-3-7-disulfosäure, die sich durch Nitriren und Reduction aus Naphtalin-3-7-(2-6)-disulfosäure darstellen und aus neutraler Lösung durch Kochsalz abscheiden lässt (D. R.-P. Nr. 27346, S. 106). 30 kg Natronsalz dieser Säure werden mit 40 kg Natronhydrat und 60 Liter Wasser sechs Stunden im geschlossenen Gefäss auf 200 bis 210° erhitzt, dabei ist zu bemerken, dass je nach den Einwirkungsbedingungen neben der 1-7-Amidonaphtolsulfosäure B eine Isomere erhalten wird, welche in Wasser leicht löslich ist (1-3-Amidonaphtol-7-sulfosäure), nach dem Erkalten verdünnt man die Masse, aus der ein Theil des Natriumsalzes der gebildeten Amidonaphtolsulfosäure B in Form von gelben durchscheinenden Blättern abgeschieden ist, mit Wasser und säuert an. Die Amidonaphtolsulfosäure B scheidet sich in Form farbloser, glänzender Nädelchen aus, die isomere Säure bleibt in Lösung; der Niederschlag wird abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser rein erhalten. Die Amidonaphtolsulfosäure B liefert mit salpetriger Säure eine in Wasser sehr schwer lösliche gelbe Diazoverbindung, letztere geht bei der Abspaltung der Diazogruppe mittelst Alkohol in die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure über. Die Combination mit R-Salz ist violett. Ihr Natronsalz ist leicht löslich und wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert.

Die Säure giebt mit Diazoverbindungen zwei Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem man sauer oder alkalisch combinirt, der alkalisch gebildete Benzidinfarbstoff färbt Baumwolle schwarzblau, der essigsauer combinirte rothviolett.

1-7-Amidonaphtol-4-sulfosäure. Ueber Darstellung durch Sulfurirung von Amidonaphtol und Eigenschaften dieser Säure vergl. D. R.-P. Nr. 75066, S. 332.

1-7-Oxyamidonaphtalin-3-monosulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure. Die Bildung dieser überaus wichtigen Säure durch Verschmelzen von β-Naphtylamindisulfosäure G bei Temperaturen von 230 bis 280° ist in dem für ungültig erklärten D. R.-P. Nr. 53076, S. 182, beschrieben. Nach der versagten Patentanmeldung C. Nr. 3063 vom 4. October 1889 entsteht sie bereits bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur, wenn man β-naphtylamindisulfosaures Natron mit circa der doppelten Menge 50 proc. Natronlauge sechs Stunden auf 185° erhitzt. In der That tritt bei höherer Temperatur leicht Zersetzung ein und bei 270 bis 280° bildet sich ziemlich glatt unter Aufspaltung des Molecüls Oxytoluylsäure, vergl. D. R.-P. Nr. 81282, S. 428.

Die Amidonaphtolsulfosäure wird aus der mit Wasser verdünnten Schmelze durch Ansäuren in sehr schwer löslichen Nädelchen abgeschieden. Die Vorschriften des D. R.-P. Nr. 62964, S. 223, zur Darstellung dieser Säure durch Erhitzen von 1-7-Dioxynaphtalin-3-sulfosäure mit Ammoniak geben ein technisch ganz unzureichendes Resultat.

Die Angaben des D. R.-P. Nr. 53076 wurden durch Täuber und Walder (Ber. **29**, 2267) ergänzt. Die Alkali- und Erdalkalisalze der Säure sind leicht löslich und luftempfindlich. Das normale Bleisalz bildet schwer lösliche, krystallwasserhaltige, seideglänzende Nädelchen. Die schwer lösliche, citronengelbe Diazoverbindung färbt sich mit Sodalösung tiefblau, bei der Reduction mit salzsaurem Zinnchlorür geht sie in die in kaltem Wasser schwer lösliche, lichtempfindliche Hydrazinsulfosäure über, welche beim Kochen mit Kupfersalzen α-Naphtol-3-monosulfosäure liefert. Dieselbe Säure lässt sich nach D. R.-P. Nr. 57910, S. 500, aus der Diazosäure darstellen. Die Säure reducirt ammoniakalische Silber- und Kupferlösungen; beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht als Endproduct der Reaction 1-3-8-Triamidonaphtalin, D. R.-P. Nr. 89061, S. 481, beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° wird nur die Amidogruppe phenylirt, D. R.-P. Nr. 79014, S. 384.

Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die Säure zu gleichen Molecülen, je nachdem die Combination sauer oder alkalisch vorgenommen wird, zu zwei Reihen verschiedener Monoazofarbstoffe, von denen die alkalisch combinirten sich (auch auf der Faser) nochmals diazotiren und combiniren („entwickeln") lassen. Von grossem technischen Werth sind namentlich die Benzidincombinationen als violette, blaue bis schwarze Baumwollfarbstoffe.

Es gelingt nicht, die Säure mit zwei Molecülen einer Diazoverbindung in Combination zu bringen.

Oxyamidonaphtalin-2- und 4-monosulfosäure. Trägt man 10 kg 1-7-Oxyamidonaphtalin (2-8-Amidonaphtol) bei 20 bis 30° in 50 kg concentrirte Schwefelsäure ein, so tritt unter Lösung Sulfurirung

ein und beim Eingiessen in 2000 Liter Wasser scheiden sich die gebildeten Sulfosäuren als weisser Krystallbrei ab. Zur Trennung führt man die abfiltrirten Säuren in ihre Calciumsalze über und versetzt die Lösung derselben in 400 Liter Wasser mit überschüssiger Salzsäure. Die „Säure V“ fällt in weissen Flocken aus, die „Säure Sch“ scheidet sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Kochsalz aus, beide Säuren, deren Constitution nicht bewiesen, sondern nur aus Analogiegründen abgeleitet wurde, bilden sich in annähernd gleichen Mengen, ihre Eigenschaften ergeben sich aus nachstehender Tabelle. (Patentanmeldung F. 7335 vom 2. Februar 1894 — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co.)

	Säure Sch	Säure V	γ-Amidonaphtolsulfosäure
Löslichkeit im Wasser	leicht löslich	schwer löslich	schwer löslich
Fluorescenz der Salzlösungen	leuchtend violett	violett	blau
Diazoverbindung	gelb, löslich, Lösung erzeugt auf Fliesspapier charakteristischen rothen Auslauf	löslich, grünlich gelb, Auslauf auf Papier braun	gelb, schwer löslich, Auslauf auf Papier farblos
Diazoverbindung in Sodalösung	fuchsinroth	bordeaux	violett
Benzidinfarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle	rein schwarz	violett	blaustichig schwarz
Farbe des Benzidinfarbstoffes in alkalicher Lösung	roth	stumpfviolett	blau

1-7-Oxyamido-3-6-disulfosäure. Darstellung und Eigenschaften dieser technisch nicht verwertheten Säure sind im D. R.-P Nr. 53023, S. 180, beschrieben.

1-8-Periderivate.

Für die Darstellung dieser wichtigen Verbindungen bilden das Ausgangsmaterial 1-8-Dinitronaphtalinderivate, 1-8-α-Naphtylaminsulfosäuren (die ausschliesslich durch Nitriren und Reduction aus Naphtalinsulfosäure erhalten werden) und die daraus darstellbaren 1-8-α-Naphtolsulfosäuren.

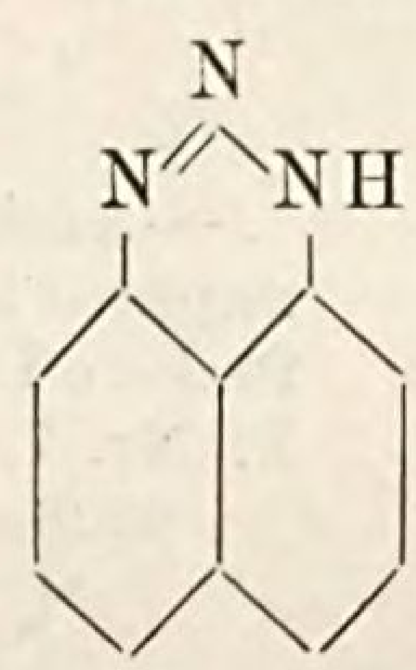
Bei Einwirkung von Aetznatron bei höherer Temperatur gehen sämmtliche 1-8-Naphtylaminsulfosäuren, gleichgültig in welchen

Stellungen sie sonst noch Sulfogruppen enthalten, zunächst und meist sehr glatt in 1-8-Amidonaphtolsulfosäuren über, die entweder als solche auf Azofarbstoffe verarbeitet, oder in üblicher Weise durch Sulfuriren in höhere, durch Hydrolyse (Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren) in niedere Sulfosäuren, durch Erhitzen mit Natronlauge in 1-8-Dioxynaphtalinsulfosäure übergeführt werden können. Letztere lassen sich daher häufig in einer Operation aus α-Naphtylaminsulfosäuren darstellen, indem man die Temperatur der Natronschmelze etwas steigert. Sie entstehen ferner, in den meisten Fällen, als einziges Reactionsproduct beim Verschmelzen von 1-8-α-Naphtolsulfosäuren.

Von 1-8-Dinitroverbindungen sind bisher bekannt und sämmtlich technisch zugänglich: 1-8-Dinitronaphtalin, 1-8-Dinitronaphtalin-3- und 4-mono- und 3-6-disulfosäure. Die daraus darstellbaren 1-8-Diamidonaphtalinderivate sind ebenfalls weiteren Umwandlungen fähig: es lassen sich ihnen Sulfogruppen entziehen oder zufügen und die Amidogruppen ganz oder zur Hälfte in Hydroxylgruppen umwandeln.

In ihren Eigenschaften weichen die 1-8-Derivate in manchen Beziehungen wesentlich von den Isomeren ab, was durch den eigenthümlichen Charakter der Peristellung der beiden Substituenten bedingt wird; die Verbindungen zeigen bis zu einem gewissen Grade das Verhalten von 1-2-Derivaten.

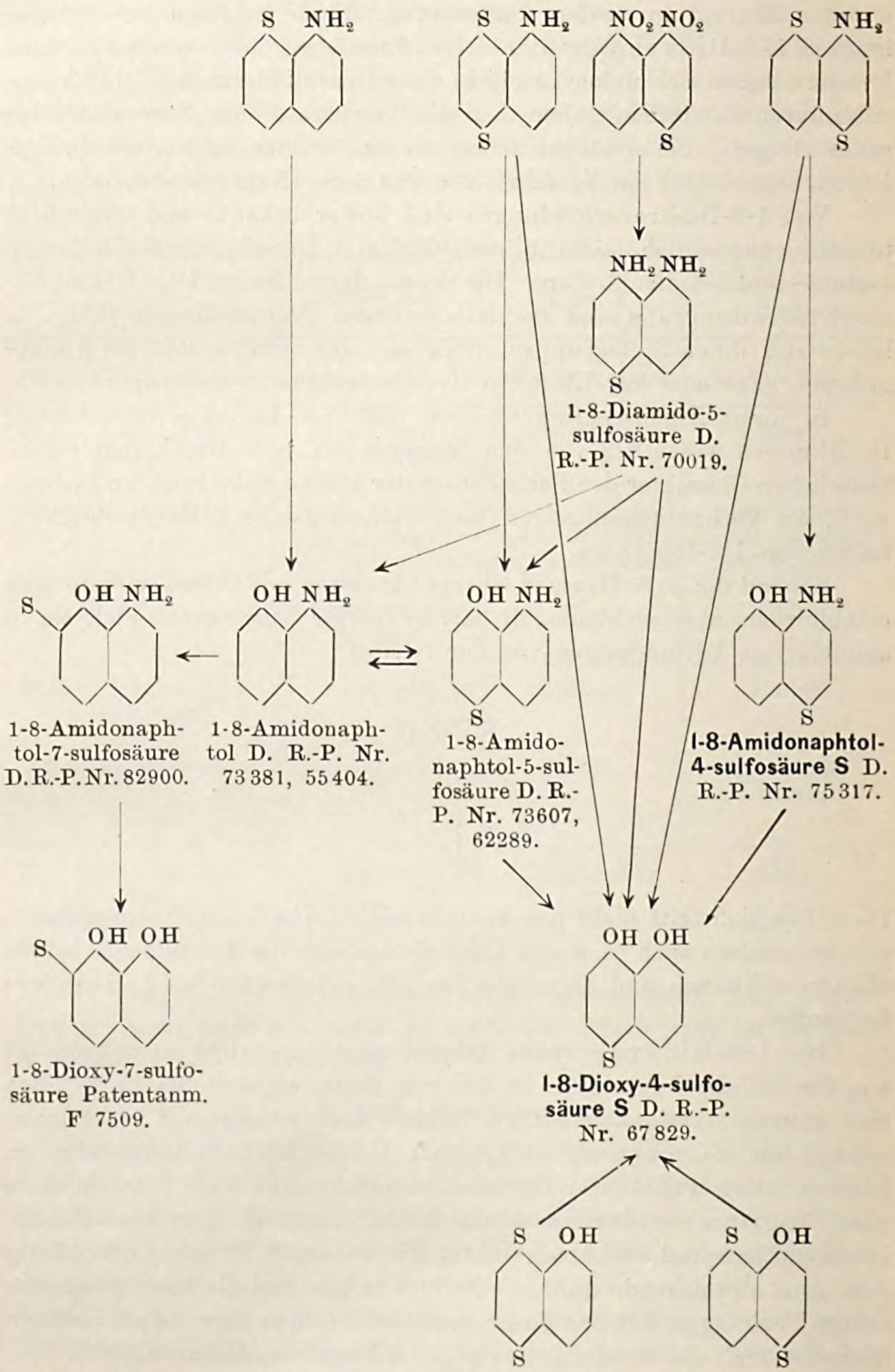
So sind die 1-8-Diamidoderivate zwar mit Diazoverbindungen combinirbar, aber nicht diazotirbar; salpetrige Säure verwandelt sie in azimidartige Verbindungen von der Formel



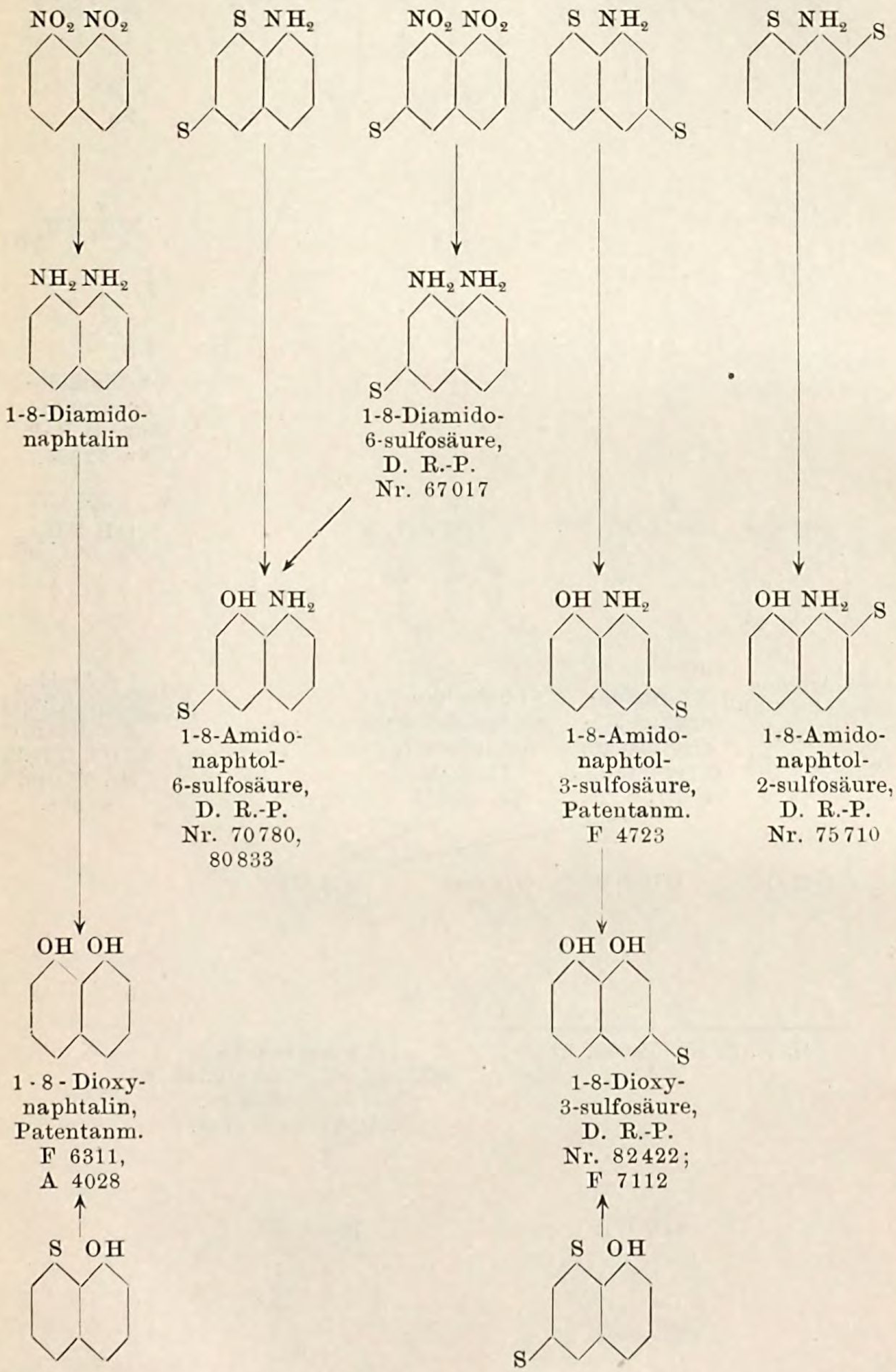
Diese Reaction tritt nicht nur beim Diamidonaphtalin und seinen Sulfosäuren, sondern auch bei deren Azoderivaten ein; die Azimidazofarbstoffe ähneln in Nuance und Eigenschaften den entsprechenden 1-8-Dioxyfarbstoffen.

Die 1-8-Dioxyderivate zeigen, allerdings nicht so ausgeprägt wie die Orthoverbindungen, in den von ihnen abgeleiteten Farbstoffen eine gewisse Verwandtschaft zu Beizen, doch ist dieselbe nicht gross genug, um sie praktisch als typische Beizenfarbstoffe verwenden zu können. Von verdünnter Chromsäure (Bichromat und Schwefelsäure oder Essigsäure) werden sowohl die freien Säuren wie ihre Azofarbstoffe in Oxydationsproducte übergeführt, die schwerer löslich sind, häufig eine ganz abweichende dunklere Nuance zeigen und die Erzeugung sehr echter Färbungen auf der Faser gestatten. (Diese Eigenschaft besitzen übrigens auch die Azoderivate einiger α-Naphtolsulfosäuren.)

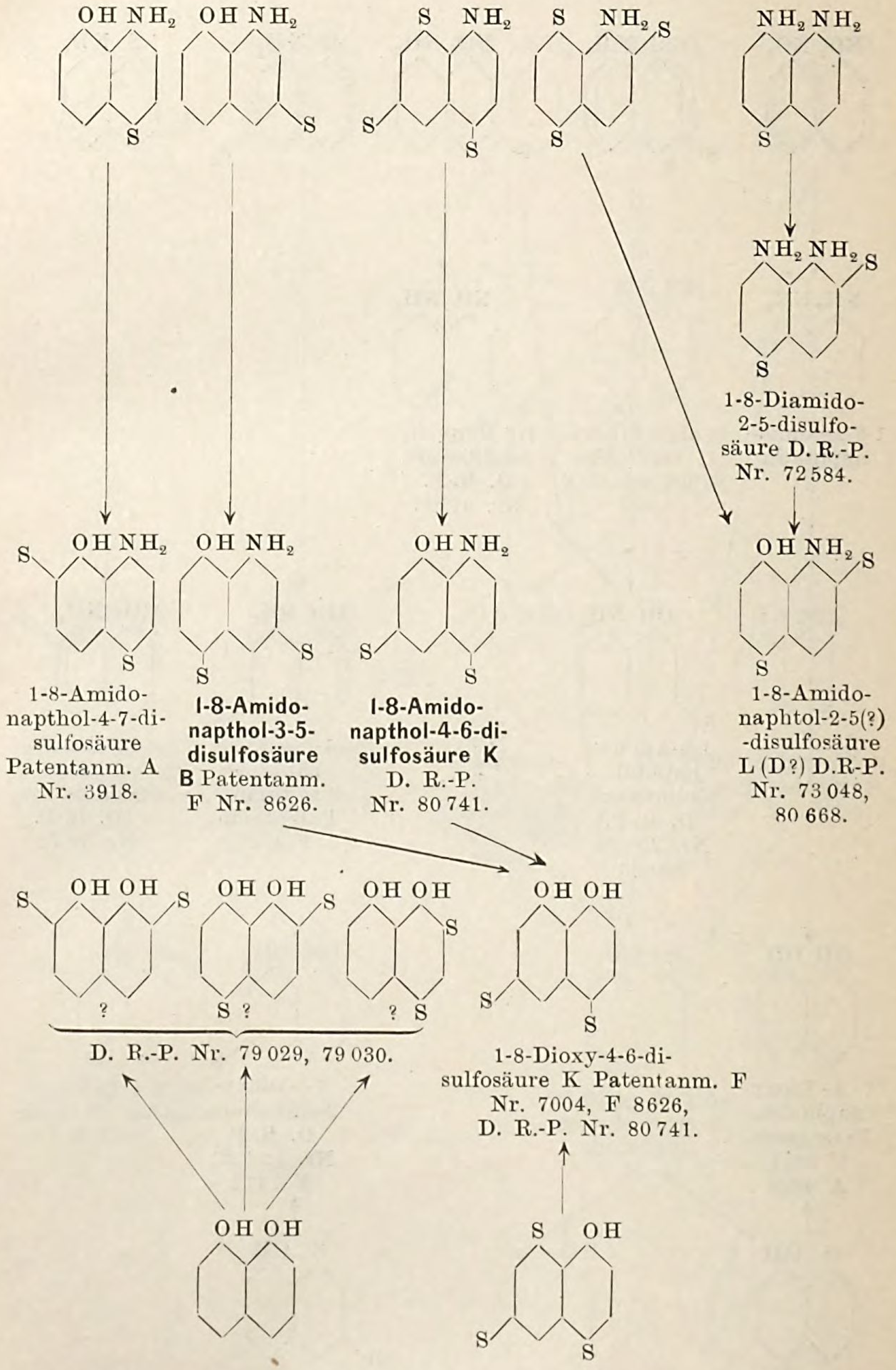
1-8-Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalinmonosulfosäuren.



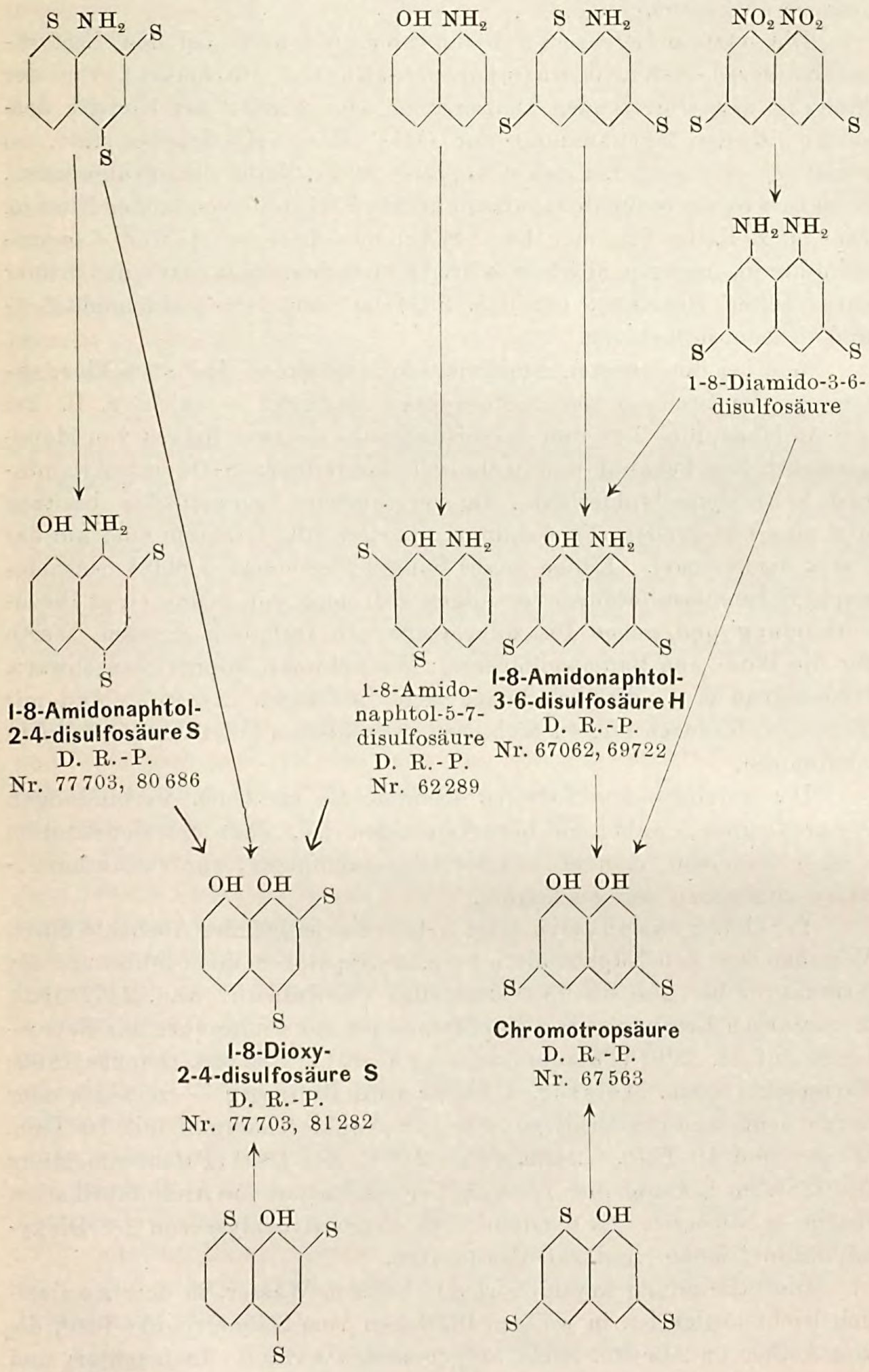
1-8-Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalinmonosulfosäuren.



1-8-Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalindisulfosäuren.



1-8-Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalindisulfosäuren.



Die Azofarbstoffe der 1-8-Dioxynaphtalinsulfosäuren sind ferner fast durchgängig durch ein sehr gutes Egalisirungsvermögen, durch eine hervorragende Lichtechtheit und häufig auch durch sehr klare und reine Nuance ausgezeichnet.

Die letztere Eigenschaft hängt hier, wie auch bei den Azofarbstoffen der 1-8-Amidonaphtolsulfosäuren, anscheinend von der Stellung der eintretenden Diazogruppe ab. Findet der Eintritt derselben in der Parastellung zur OH- oder NH_2-Gruppe statt, so resultiren, wie auch bei den α-Naphtol- und α-Naphtylaminsulfosäuren, technisch wenig brauchbare, alkaliunechte Farbstoffe von trüber Nuance. Dies ist z. B. der Fall bei den 1-8-Amidonaphtol-2-, -3- und -7-monosulfosäuren, dagegen nicht trotz freier Parastellungen (nach den früher entwickelten Ursachen, vergl. S. 561) bei den 1-8-Amidonaphtol-4- und -5-monosulfosäuren.

Wie bei den meisten Amidonaphtolsulfosäuren sind auch hier, sofern es die Stellung der Sulfogruppen gestattet — nicht z. B. bei 1-8-Amidonaphtol-2-4- und 5-7-disulfosäure — zwei Reihen von Monoazofarbstoffen bekannt und technisch darstellbar: 8-Oxynaphtylamin- und 8-Amidonaphtolderivate, die verschiedene Eigenschaften besitzen und eine verschiedene Verwendung gestatten (die letzteren sind auf der Faser diazotirbar). Einige dieser Säuren (besonders leicht 1-8-Amidonaphtol-5-monosulfosäure) vereinigen sich auch mit 2 Mol. einer Diazoverbindung und geben Disazofarbstoffe von technisch grossem Werth für die Woll- und Baumwollfärberei: Wollschwarz, Naphtylblauschwarz, Diamingrün u. a. Endlich lassen sich die Säuren diazotiren und mit Naphtolsulfosäuren etc. zu technisch brauchbaren (Woll-)Azofarbstoffen combiniren.

Die vorstehenden Tabellen bringen die einzelnen Verbindungen dieser Gruppe, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Constitution einiger derselben, mangels exacter Untersuchungen, nur vermuthungsweise angegeben werden konnte.

1-8-Dioxynaphtalin lässt sich in befriedigender Ausbeute durch Verschmelzen von Naphtosulton resp. α-Naphtol-8-monosulfosäure mit Aetznatron bei 200 bis 230° darstellen (Erdmann, Ann. **247**, 356); ferner durch Erhitzen von α-Naphtylamin-8-monosulfosäure mit Natronlauge auf ca. 200° (Patentanmeldung F 6311 vom 18. October 1892; Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning — versagt), oder durch achtstündiges Erhitzen von 1-8-Naphtylendiamin mit 10 Thln. Wasser und 10 Thln. Salzsäure bei 21° B. auf 180° (Patentanmeldung A 4028 vom 1. September 1894, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin — versagt). Es entsteht auch durch Hydrolyse von 1-8-Dioxynaphtalin-4-mono- und 2-4-disulfosäure.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 140°, die von Aether und Benzol leicht aufgenommen werden. In feuchtem und

namentlich nicht ganz reinem Zustande ist sie ausserordentlich oxydabel; Eisenchlorid erzeugt einen weissen, bald grün werdenden Niederschlag, bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht etwas Juglon (8-Oxy-1-4-naphtochinon). Die Diacetylverbindung schmilzt bei 147 bis 148°. Bei der Sulfurirung bilden sich drei isomere Disulfosäuren. Mit Diazoverbindungen vereinigt es sich sehr leicht zu (säureunechten) Mono- und Disazofarbstoffen; in letzterem Fall tritt der zweite Diazorest in die Orthostellung zur zweiten Hydroxylgruppe. Durch Einwirkung von Nitrit entstehen analoge Mono- und Dinitrosoderivate, die zum Färben gebeizter Wolle und Baumwolle vorgeschlagen wurden, vergl. D. R.-P. Nr. 51478, S. 75.

Vielleicht identisch mit obiger Verbindung ist eine Substanz die Meldola und Hughes bei der Reduction des sogenannten 1-8-Naphtochinons erhielten (Journ. chem. soc. **57**, 632). Die Angaben sind jedoch nicht sehr correct und bedürfen der Wiederholung.

1-8-Amidonaphtol. Bezüglich Darstellung aus α-Naphtylamin-8-monosulfosäure oder 1-8-Diamidonaphtalin-5-monosulfosäure und Eigenschaften, vergl. D. R.-P. Nr. 55404, S. 190; Nr. 73381, S. 306. Die Verbindung ist sowohl diazotirbar (die Diazoverbindung ist äusserst unbeständig), wie auch mit 1 und 2 Mol. einer Diazoverbindung combinirbar. Beim Sulfuriren wirkt, wie in der Regel bei Amidonaphtolen, die Hydroxylgruppe orientirend unter Bildung von 5- und 7-Mono- resp. 5-7-Disulfosäuren, D. R.-P. Nr. 62289, S. 218; Nr. 82900, S. 448.

1-8-Diamidonaphtalin wurde von Aguiar bereits 1870 (Ber. **3**, 28; **7**, 309) durch Reduction von 1-8-Dinitronaphtalin dargestellt und bildet sich auch bei der Reduction von 1-8-Dinitro-α-naphtoësäure (Ekstrand, Ber. **20**, 1353), sowie beim Erhitzen von 1-8-Dioxynaphtalin mit Ammoniak unter Druck auf 250 bis 300° (Erdmann, Ann. **247**, 363). Weisse, sehr oxydable Nadeln vom Schmelzpunkt 66,5°, in nicht ganz reinem Zustande durch Umkrystallisiren schwer zu reinigen, am besten durch Abscheidung seines Sulfats aus der ätherischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz ätherischer Schwefelsäure (Erdmann l. c.). Eisenchlorid erzeugt in verdünnten Lösungen eine gelbbraune Färbung, in concentrirten Lösungen einen kastanienbraunen Niederschlag. Das salzsaure Salz ist leicht löslich (7 Thle. Wasser) und wird nur aus concentrirter Lösung durch viel überschüssige Säure abgeschieden, das Sulfat (Warzen) ist in kaltem Wasser schwer löslich. Nitrit erzeugt einen zinnoberrothen Niederschlag einer azimidartigen Verbindung, nur in sehr stark saurer Lösung tritt Bildung einer sehr leicht zersetzlichen Diazoverbindung ein. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf ca. 180° entsteht Dioxynaphtalin, bei Einwirkung von Diazoverbindung Mono- und (schwierig) Disazofarbstoffe. Die Combination mit diazotirtem Primulin ist schwarz.

Gegen 1-2-Diketoverbindungen verhält sich das 1-8-Diamido-

naphtalin ähnlich den 1-2-Diaminen. Es vereinigt sich damit zu chinoxalinartigen Verbindungen unter Austritt von 2 Mol. Wasser.

1-8-Dioxynaphtalin-2-(7)-monosulfosäure. Die Darstellung dieser technisch nicht verwendeten Säure wird in der (zurückgezogenen) Patentanmeldung F 7509 vom 17. April 1894 der Farbenfabriken Elberfeld in folgender Weise beschrieben: die durch Sulfuriren von Amidonaphtol entstehende, ein schwer lösliches Kalksalz liefernde Amidonaphtol-7-monosulfosäure (vergl. D. R.-P. Nr. 82900, S. 448) wird mit circa der gleichen Menge Kalk (Natron- oder Kalilauge) und ca. 15 Thln. Wasser acht Stunden auf 250° erhitzt, wobei ein Ersatz des NH_2 durch OH stattfindet. Ihr sehr leicht lösliches Natronsalz krystallisirt aus Kochsalzlösung in weissen Nädelchen. Die Lösung fluorescirt rothviolett und wird durch wenig Eisenchlorid grün gefärbt, durch mehr missfarben unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Wenig Chlorkalk färbt braun, mehr grün, ein Ueberschuss entfärbt. Die Combination mit Sulfanilsäure ist sauer und alkalisch fuchsinroth.

1-8-Dioxynaphtalin-8-(6)-monosulfosäure wurde zuerst durch Verschmelzen von α-Naphtol-3-8-disulfosäure ε dargestellt (Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co., franz. Patent Nr. 200520), kann aber in einer Operation aus α-Naphtylamin-3-8-disulfosäure ε erhalten werden, wenn man dieselbe mit der drei- bis vierfachen Menge 35 proc. Natronlauge und 10 bis 12 Thln. Wasser fünf Stunden auf 220 bis 250° erhitzt (Patentanmeldung F 7112 vom 18. October 1892, Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning — versagt). Bei dieser Temperatur tritt indessen leicht eine Spaltung des Molecüls ein, vergl. D. R.-P. Nr. 81484, S. 431; glatter bildet sie sich nach D. R.-P. Nr. 82422, S. 441, beim Verschmelzen von α-Naphtol-6-8-disulfosäure (S. 442). Chlorkalk färbt die Lösung braun, durch einen Ueberschuss tritt Entfärbung ein. Die Combination mit Sulfanilsäure ist sauer stumpf fuchsinroth, alkalisch violett.

1-8-Dioxynaphtalin-4-(5)-monosulfosäure S. Die Kenntniss dieser technisch wichtigen Säure basirt ausschliesslich auf den Angaben verschiedener Patente, vor Allem des D. R.-P. Nr. 67829, S. 246, auf welches bezüglich ihrer Eigenschaften verwiesen sei. Für ihre Darstellung sind zwei Wege zugänglich: 1. Verschmelzen von α-Naphtol-4-8-disulfosäure, D. R.-P. Nr. 67829, S. 246, oder auch von α-Naphtylamin-4-8-disulfosäure S, D. R.-P. Nr. 71836, S. 291, welche bei höherer Temperatur sowohl die Sulfogruppe 8 wie die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht. Letztere Reaction lässt sich natürlich auch in zwei Phasen ausführen: man kann α-Naphtylamin-4-8-disulfosäure zunächst zu 1-8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure (D. R.-P. Nr. 75317) verschmelzen, und letztere isolirt durch Erhitzen mit Alkalien auf über 200° in die Dioxysäure umwandeln, D. R.-P. Nr. 80315, S. 406.

Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn an Stelle der genannten Säuren die isomeren α-Naphtol- und α-Naphtylamin-5-8-di-

sulfosäuren resp. die aus letzterer, aber auch auf anderem Wege, darstellbare Amidonaphtol-5-monosulfosäure mit Alkalien auf höhere Temperatur erhitzt werden. Da die betreffende Naphtol- und Naphtylaminsulfosäure aber nur umständlich darzustellen sind, entsprechen die Patente Nr. 77285, S. 360; Nr. 80667, S. 409 keinem technischen, sondern nur einem patentrechtlichen Bedürfniss.

2. Dieselbe Säure lässt sich ferner nach D. R.-P. Nr. 75962, S. 353 durch Erhitzen von 1-8-Diamido-5-monosulfosäure mit Kalkmilch erhalten; intermediär entsteht hierbei 1-8-Amidonaphtol-5-monosulfosäure, die sich auch durch weniger energische Einwirkung aus ihr (aber auch durch Sulfuriren von Amidonaphtol oder Verschmelzen von α-Naphtylamin-5-8-disulfosäure) gewinnen und isolirt in die Dioxysäure umwandeln lässt (D. R.-P. Nr. 75055, S. 329).

Die Säure findet eine sehr weitgehende Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen für Baumwolle wie für Wolle, letztere lassen sich wie die Chromotrope durch nachträgliche Behandlung mit Chromaten auf der Faser fixiren.

Durch Einwirkung von Halogenalkyl und Alkali lässt sich eine Hydroxylgruppe esterificiren. Es entstehen Monoalkylderivate, welche ebenfalls in der Azofarbenfabrikation praktische Verwendung finden. Vergl. hierüber D. R.-P. Nr. 73741, S. 309.

1-8-Dioxynaphtalin-3-6-disulfosäure, Chromotropsäure. Auch für diese Säure existiren zwei technisch brauchbare Darstellungsmethoden: Verschmelzen von α-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure, D. R.-P. Nr. 67563, S. 237, oder von α-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure (letzteres unter intermediärer Bildung von 1-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure H in einer oder zwei Phasen, D. R.-P. Nr. 68721, S. 253) oder Erhitzen von 1-8-Diamidonaphtalin-3-6-disulfosäure mit verdünnten Säuren oder Alkalien auf höhere Temperatur, D. R.-P. Nr. 69190, S. 255; Nr. 75153, S. 339. Diese Umwandlung lässt sich nicht nur mit der freien Säure, sondern auch mit ihren Azoderivaten vornehmen; die sauer combinirten Azofarbstoffe der 1-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure gehen beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, 1 : 10, auf 100° (auch beim Behandeln mit Nitrit unter Stickstoffentwickelung) in die entsprechenden der Chromotropsäure über (D. R.-P. Nr. 70345).

Hinsichtlich der Eigenschaften der Chromotropsäure vergl. die Angaben des D. R.-P. Nr. 67563. Die Säure vereinigt sich mit 1 und 2 Mol. einer Diazoverbindung zu Mono- und Dis-o-azofarbstoffen, die in hervorragendem Maasse die Eigenschaft aller 1-8-Dioxynaphtalinazoderivate zeigen, bei nachträglicher Behandlung auf der Faser mit Metallsalzen ihre Nuance zu ändern. Durch Behandeln mit Alkali- und Halogenalkyl entstehen Monalkyläther, D. R.-P. Nr. 73741, S. 309, durch Einwirkung von Alkalien bei ca. 300° 1-3-8-Trioxynaphtalin-6-monosulfosäure, D. R.-P. Nr. 78604, S. 382.

1-8-Dioxynaphtalin-3-5-(4-6)disulfosäure K. Das Ausgangsmaterial für diese Säure bildet die durch Weitersulfuriren von 1-5-Naphtalindisulfosäure gewonnene Naphtalin-1-5-7-trisulfosäure, die durch Nitriren, Reduction etc. in die α-Naphtol-4-6-8-trisulfosäure übergeführt wird. Letztere wird mit 1,5 Thln. Aetznatron und 0,6 Thln. Wasser so lange im Autoclaven auf 170 bis 190^0 erhitzt, bis eine Probe in essigsaurer Lösung combinirt keine Zunahme von Farbstoffbildung mehr aufweist. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure krystallisirt aus der concentrirten Lösung bei längerem Stehen dioxynaphtalinsulfosaures Natrium in feinen Nadeln aus. Die Lösung fluorescirt schwach blau, Eisenchlorid färbt grün, bei Zugabe eines Ueberschusses intensiver. Durch wenig Chlorkalk entsteht eine schwach braune Färbung, ein Ueberschuss bewirkt zunächst eine intensive Braunfärbung, dann geht die Farbe durch schmutzig Grünbraun in ein klares Rothbraun über. Salpetrige Säure giebt eine intensiv gelb gefärbte Nitrosoverbindung, die durch Kochsalz in feinen, gelben Nadeln ausgesalzen werden kann (Patentanmeldung F 7004 vom 18. August 1893, Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. — versagt).

Dieselbe Säure bildet sich nach D. R.-P. Nr. 80741, S. 414 auch aus der entsprechenden 1-8-Amido-4-6-disulfosäure. Am glattesten scheint sie nach Patentanmeldung F 8626 (A. Leonhardt und Co.) aus der 1-8-Amidonaphtol-3-5-disulfosäure, die bequem durch Weitersulfuriren von 1-8-Amidonaphtol-3-monosulfosäure ε gewonnen wird durch Erhitzen mit Wasser auf 200^0 dargestellt werden zu können.

1-8-Dioxynaphtalin-2-4-disulfosäure S. Die Darstellung dieser Säure, die durch ein deutsches Patent nicht geschützt ist, erfolgt sehr leicht durch Verschmelzen der α-Naphtol-2-4-8-trisulfosäure bei ca. 210^0. Sie lässt sich jedoch auch in einer oder zwei Operationen durch Verschmelzen der α-Naphtylamin-2-4-8-trisulfosäure resp. deren inneren Anhydrids erhalten, vergl. D. R.-P. Nr. 81282, S. 429, indem die hierbei zunächst intermediär gebildete 1-8-Amidonaphtol-2-4-disulfosäure bei längerer Einwirkung Ammoniak abspaltet. In analoger Weise kann sie nach der versagten Patentanmeldung B 16142 vom 23. September 1893 der Badischen Anilin- und Sodafabrik, aus 1-8-Amidonaphtol-5-7-disulfosäure durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge bei 200 bis 250^0 erhalten werden.

Die Beendigung der Umwandlung erkennt man, indem man zu einer essigsauren und mit essigsaurem Natron versetzten Probe der Schmelze etwas Diazobenzollösung zugiebt, wobei die erhaltene Farbstofflösung beim Betupfen mit Soda von Bläulichroth nach Gelb umschlagen muss.

Ausführlicher beschrieben wurde die Säure von Dressel und Kothe, Ber. 27, 2144, welche darüber folgende Angaben machen. Verschmilzt man α-Naphtol-2-4-8-trisulfosäure mit 2 Thln. Aetznatron bei 210^0, so wird die anfangs dünnflüssige Schmelze plötzlich fest; man

löst in wenig Wasser und säuert mit Salzsäure an, beim Erkalten scheidet sich das Dinatriumsalz, $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3Na)_2$, in feinen, weissen Nädelchen aus, die sich in Wasser sehr leicht lösen, aber durch Kochsalz aussalzen lassen. Aus 90 proc. Alkohol krystallisiren sie in concentrisch gruppirten Nädelchen. Das entsprechende Baryumsalz (feine Nädelchen) ist etwas schwerer löslich. Sehr charakteristisch für die Säure ist das Trinatriumsalz, $C_{10}H_4OHONa(SO_3Na)_2 + 4H_2O$, welches beim Eindampfen einer Lösung des Dinatriumsalzes in überschüssiger Natronlauge in grossen schiefwinkligen Platten oder Prismen von grünlicher Fluorescenz auskrystallisirt. Beim Erhitzen mit 20 proc. Schwefelsäure auf 160° entsteht glatt 1-8-Dioxynaphtalin.

Dieselbe Säure erhielten Dressel und Kothe bei sechsstündigem Verschmelzen von Naphtsultam-2-4-disulfosäure mit 2 Thln. Aetznatron und 1 Thl. Wasser unter Druck auf 270°.

Vermuthlich identisch mit dieser Säure ist eine der drei

1-8-Dioxynaphtalin-(??)-disulfosäuren, welche sich bei directem Sulfuriren von 1-8-Dioxynaphtalin nach den Angaben der Farbstoffpatente Nr. 79029 und 79030 der Badischen Anilin- und Sodafabrik bilden. 10 kg 1-8-Dioxynaphtalin werden bei 10 bis 15° in 40 kg Schwefelsäure 66° B. gelöst und 45 bis 50 Minuten bis zur Wasserlöslichkeit auf 50° erwärmt, hierauf wird in 200 Liter Eiswasser eingetragen, mit Barythydrat neutralisirt und die Filtrate resp. Waschwässer des Baryumsulfats, die eine nur schwach alkalische Reaction zeigen dürfen, auf etwa 250 Liter eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich ein Baryumsalz (I) ab, welches abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen wird, dasselbe ist auch in heissem Wasser schwer löslich.

Die hiervon abfiltrirte Mutterlauge wird auf etwa 40 Liter eingedampft; beim Erkalten scheidet sich ein zweites Baryumsalz ab, welches im Gegensatz zu dem zuerst auskrystallisirten in heissem Wasser leicht löslich ist und eine für die Farbentechnik werthvolle 1-8-Dioxynaphtalindisulfosäure G enthält. Eisenchlorid färbt die Lösung grün, im Ueberschuss schmutziggrün. Chlorkalk braun, ein Ueberschuss erzeugt einen braunrothen Niederschlag; bei der Combination mit Diazobenzol entsteht ein sehr leicht in schön rothen Nädelchen krystallisirender Wollfarbstoff, dessen Nüance sowohl in essigsaurer wie in Sodalösung rein blauroth ist.

In dem Filtrat des dioxynaphtalindisulfosauren Baryums G ist eine dritte Dioxynaphtalindisulfosäure R enthalten, deren Baryumsalz auch in kaltem Wasser leicht löslich ist. Die Lösung des daraus durch Umsetzen mit Soda erhaltenen Natriumsalzes (1 : 200) färbt sich durch Eisenchlorid grün, durch einen Ueberschuss schmutziggrün, durch Chlorkalk braun, durch einen Ueberschuss braunroth, bleibt aber klar. Die Azoderivate gleichen in Bezug auf Krystallisationsvermögen und Reinheit der Nüance denen der Säure G, sind aber etwas blaustichiger.

Hinsichtlich der Stellung der Sulfogruppen in diesen drei Säuren lassen sich nur Vermuthungen aussprechen; da die α-Hydroxylgruppen unter den eingehaltenen Bedingungen für den Eintritt in 2 oder 4 bestimmend zu wirken pflegt, sollte man annehmen, dass sich hierbei die 1-8-Dioxynaphtalin-2-7-, -2-4- und -2-5-disulfosäuren bilden. Die Entstehung der Säure 4-5 ist bei der Abneigung der Sulfogruppen zu einander in die Peristellung zu treten, nicht sehr wahrscheinlich.

Die theoretisch möglichen 1-8-Amidonaphtolmonosulfosäuren sind gegenwärtig sämmtlich mit Sicherheit bekannt, eine tabellarische Zusammenstellung findet sich Seite 351.

1-8-Amidonaphtol-2-monosulfosäure. Ueber Eigenschaft und Darstellung aus α-Naphtylamin-2-8-disulfosäure vergl. D. R.-P. Nr. 75710, S. 348.

1-8-Amidonaphtol-3-monosulfosäure. Entsteht nach der versagten Patentanmeldung F 4723 vom 18. April 1890 der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. glatt durch Verschmelzen von α-Naphtylamin-3-8-disulfosäure mit 2,5 Thln. Aetznatron (75 Proc. $NaOH$) und 10 Proc. Wasser nicht über 210°; beim Ansäuern der gelösten Schmelze mit Mineralsäuren scheidet sie sich in feinen, weissen Nadeln aus, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und aus heissem in kurzen, derben Nadeln krystallisiren. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Eisenchlorid färbt die neutrale Lösung der Säure schwarzviolett, Chlorkalk roth, ein Ueberschuss entfärbt. Die Azoderivate der Säure, welche als solche keine technische Verwendung findet, besitzen eine trübe Nüance, vielleicht wegen des Eintrittes der Diazogruppe in die Parastellung zum Hydroxyl. Die Säure vereinigt sich nur sehr schwierig und unvollständig mit 2 Mol. einer Diazoverbindung, beim Sulfiren in der Kälte entsteht 1-8-Amidonaphtol-3-5-disulfosäure; beim Erhitzen mit Alkalien auf 220 bis 250° 1-8-Dioxynaphtalinsulfosäure.

1-8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure. Eigenschaften und Darstellung dieser technisch wichtigen Säure aus α-Naphtylamin-4-8-disulfosäure sind im D. R.-P. Nr. 75317, S. 343 ausführlich beschrieben. Die Monoazoderivate der Säure z. B. mit Benzidin etc. zeigen keine sehr klare Nüance, welche verbessert wird, wenn man an Stelle der Säure ihr Benzoylderivat combinirt. Die Darstellung des letzteren wird in dem Farbstoffpatent Nr. 63074 der Badischen Anilin- und Sodafabrik in folgender Weise beschrieben: 10 kg der fein gesiebten Säure werden in 7 kg calcinirter Soda und 90 Liter Wasser aufgelöst. Die Lösung wird nach dem Abkühlen auf + 5° in einer Stunde mit 5,2 kg Benzoylchlorid unter heftigem Schütteln bei einer Maximaltemperatur von + 10° allmählich versetzt. Nach dem Eintragen wird das Schütteln während einer Stunde fortgesetzt.

Das ausgeschiedene hellgraue Natronsalz der Benzoylsäure wird

von der Mutterlauge abgesaugt, mit wenig Salzwasser gewaschen, gepresst und getrocknet.

Technisch wichtig ist die Eigenschaft der Säure sich mit 2 Mol. einer oder verschiedener Diazoverbindungen, zu sehr dunkelgefärbten, im sauren Bade färbenden Disazofarbstoffen zu vereinigen (Wollschwarz). Die Combination mit dem zweiten Molecül erfolgt nicht bei allen Diazoverbindungen mit gleicher Leichtigkeit und man erhält verschiedene Resultate, je nach dem man sauer oder alkalisch combinirt.

Beim Erhitzen mit Alkalien auf ca. 250° entsteht 1-8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure S, D. R.-P. Nr. 80315, S. 406; beim Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure 1-8-Amidonaphtol-4-7-disulfosäure.

1-8-Amidonaphtol-5-monosulfosäure kann nach drei verschiedenen Methoden erhalten werden, von denen jedoch nur zwei praktisch in Betracht kommen. Sie bildet sich beim Sulfuriren von 1-8-Amidonaphtol nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 62289, S. 218. Die Angaben dieses Patents beziehen sich jedoch auf ein Gemisch dieser Säure mit der gleichzeitig entstehenden 7-Monosulfosäure, von welcher sie durch die grössere Löslichkeit ihres Calciumsalzes nach D. R.-P. Nr. 77937, S. 372 getrennt werden kann. Bequemer erhält man sie einheitlich durch Kochen von 1-8-Diamidonaphtalin-5-monosulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure nach D. R.-P. Nr. 73607, S. 308, auf welches bezüglich ihrer Eigenschaften verwiesen sei. Vergl. ferner Tabelle S. 351, 419. Endlich bildet sich dieselbe Säure durch Verschmelzen der (umständlich darstellbaren) α-Naphtylamin-5-8-disulfosäure mit Alkalien bei 150 bis 160°, D. R.-P. Nr. 75055, S. 329. Die Säure ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie sich (wesentlich leichter als die 4-Monosulfosäure) mit 2 Mol. einer Diazoverbindung zu Diazofarbstoffen vereinigt. Durch Erhitzen mit Alkalien auf höhere Temperatur geht sie in 1-8-Dioxynaphtalin-4-monosulfosäure S über, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° wird 1-8-Amidonaphtol gebildet, D. R.-P. Nr. 73381, S. 306. Durch Sulfuriren entsteht 5-7-Disulfosäure, D. R.-P. Nr. 62289, S. 218.

1-8-Amidonaphtol-6-monosulfosäure H. Eigenschaften und Darstellung dieser Säure, die sowohl beim Kochen von 1-8-Diamido-6-monosulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure, wie beim Verschmelzen von α-Naphtylamin-6-8-disulfosäure entsteht, sind in den Patenten Nr. 70780, S. 277 und Nr. 80853, S. 416 beschrieben.

1-8-Amidonaphtol-7-monosulfosäure bildet sich als Nebenproduct bei der Sulfurirung von 1-8-Amidonaphtol mit concentrirter Schwefelsäure, neben 5-Monosulfosäure, in grösserer Menge beim Sulfuriren desselben mit verdünnter, 75 proc. Schwefelsäure bei 130 bis 160°, D. R.-P. Nr. 82900, S. 448, und wird mittelst ihres schwer löslichen Calciumsalzes isolirt. Vergl. auch D. R.-P. Nr. 84951. Die Eigenschaften dieser technisch nicht verwertheten, schwer im ganz reinen Zustande zu erhaltenden Säure sind Seite 449 angegeben.

Durch Erhitzen mit Alkalien auf 250° entsteht Dioxynaphtalin-7-monosulfosäure.

1-8-Amidonaphtol-2-4-disulfosäure S. Die Säure bildet sich beim Verschmelzen der durch Weitersulfiren von α-Naphtylamin-4-8-disulfosäure entstehenden 1-8-Naphtsultam-2-4-disulfosäure S. Vergl. hierüber D. R.-P. Nr. 77703, S. 367 und Nr. 80686, S. 413. Es ist hierbei kaum möglich, die gleichzeitige Bildung von 1-8-Dioxynaphtalin-2-4-disulfosäure zu vermeiden. Die Ammoniakentwickelung beginnt bereits bei 160° und bei mehrstündigem Erhitzen auf ca. 200° wird ausschliesslich Dioxysäure gebildet, D. R.-P. Nr. 81282, S. 429 (Dressel und Kothe, Ber. **27**, 2141).

Die Säure vereinigt sich nur mit 1 Mol. einer Diazoverbindung zu diazotirbaren Monoazofarbstoffen.

1-8-Amidonaphtol-2-5-(?)-disulfosäure (L, D.). Vermuthlich kommt diese Constitution einer wenig charakterisirten Säure zu, welche durch Verschmelzen der sogenannten 1-8-Naphtsultamdisulfosäure D (vergl. D. R.-P. Nr. 80668, S. 413) entsteht; vielleicht identisch mit ihr ist die sogenannte Amidonaphtoldisulfosäure L des D. R.-P. Nr. 73048, S. 298.

1-8-Amidonaphtol-3-5-disulfosäure B. 1-8-Amidonaphtol-3-monosulfosäure wird ohne äussere Kühlung in 5 Thln. concentrirte Schwefelsäure eingerührt, nach einiger Zeit scheidet sich aus der anfänglich entstandenen Lösung die Disulfosäure krystallinisch ab, die Masse wird auf Eis gegossen, durch Zusatz von heissem Wasser alles gelöst und die Disulfosäure aus der heissen Lösung durch Kochsalz als saures Natriumsalz in Kryställchen abgeschieden. Rhombische Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr schwer in 20 proc. Schwefelsäure. Die alkalische Lösung fluorescirt stark violett, die Diazoverbindung bildet hellgelbe, ziemlich schwer lösliche Blättchen. Durch Erhitzen mit 20 proc. Schwefelsäure auf 200°, besser durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bei 140°, wird 3-Monosulfosäure regenerirt. Beim Erhitzen der neutralen Lösung auf 200° entsteht 1-8-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure, durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien 1-8-Dioxy-3-5-disulfosäure K. Von der Amidonaphtol-3-monosulfosäure unterscheidet sich die 3-5-Disulfosäure in ihren Azoderivaten durch die Reinheit der Nüance, sowie durch die Leichtigkeit, mit welcher sie mit 2 Mol. Diazoverbindung Disazofarbstoffe liefert (Patentanmeldung F 8626 vom 12. October 1895, Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt und Co.).

1-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure H. Diese technisch überaus wichtige Säure bildet sich glatt bei kurzer Einwirkung von Aetznatron bei ca. 180° auf α-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 69722, S. 262, oder auf die aus ihr entstehende Naphtsultam-3-6-disulfosäure (D. R.-P. Nr. 80668, S. 411). Nach einer zweiten technisch sehr bequem ausführbaren Methode dient 1-8-Diamido-

naphtalin-3-6-disulfosäure als Ausgangsmaterial, dieselbe tauscht beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 100 bis 120°, weniger glatt beim Erhitzen mit Alkalien eine Amidogruppe gegen Hydroxyl aus. Vergl. D. R.-P. Nr. 67062, S. 236. K. Oehler empfiehlt in der zurückgezogenen Patentanmeldung O 1432 vom 5. December 1890 die Diamidosäure mit 3,4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 0,6 Thln. Wasser drei Stunden auf 170° zu erhitzen. Beim Eingiessen der Masse in Wasser, das etwas Chlorkalium enthält, scheidet sich das Kaliumsalz der Säure krystallinisch aus.

Endlich kann man die Diamidosäure zunächst durch Nitrit in ihre Azimidoverbindung überführen und letztere durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 170° zersetzen, D. R.-P. Nr. 69963, S. 266.

Die Angaben der D. R.-P. Nr. 67062 und 69722 werden ergänzt durch einige Beobachtungen von Dressel und Kothe (Ber. 27, 2150), welche die Säure auch aus Naphtsultamdisulfosäure darstellten. Die Bildung derselben aus dieser, wie aus der α-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure, erfolgt glatt und quantitativ in wenigen Minuten beim Schmelzen mit 2 bis 3 Thln. Aetznatron und etwas Wasser ohne Druck bei ca. 180°. Die Schmelze verdickt sich plötzlich und beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure scheidet sich das ziemlich schwer lösliche saure Natriumsalz $C_{10}H_4\,OH\,NH_2SO_3H\,SO_3Na + 1^1/_2\,H_2O$ in feinen, weissen Nadeln aus. Das entsprechende Baryumsalz, $[C_{10}H_4\,OH\,NH_2\,SO_3H\,SO_3]_2\,Ba + 4^1/_2\,H_2O$, bildet schwer lösliche, wollig verfilzte Nadeln. Die verdünnten Lösungen fluoresciren blauroth, auf Zusatz von Alkali, wobei an der Luft leicht Dunkelfärbung eintritt, rothviolett. Die Diazoverbindung bildet gelbe, durch Kochsalz aussalzbare Nädelchen, beim Eintropfen in Soda entsteht eine violette, mit verdünnter Natronlauge eine tiefgrüne Flüssigkeit.

Die Azoderivate dieser Säure finden wegen ihres klaren Tones vielfach Verwendung; die durch alkalische Combination abgeleiteten lassen sich auf der Faser diazotiren und entwickeln. die Säure vereinigt sich ferner leicht mit 2 Mol. einer Diazoverbindung zu Disazofarbstoffen, die sowohl für die Baumwoll-, wie für die Wollfärberei von Wichtigkeit geworden sind. Die alkalisch combinirten Monoazoderivate lassen sich auch aus den entsprechenden Monoazofarbstoffen der 1-8-Diamidonaphtalin-3-6-disulfosäure darstellen, indem man dieselben kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge kocht (D. R.-P. Nr. 70031). Beim Erhitzen mit schwachen Alkalien auf 260 bis 280° entsteht Chromotropsäure, D. R.-P. Nr. 68721, S. 253. Beim Verschmelzen mit Aetznatron dagegen Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure, D. R.-P. Nr. 75097, S. 336.

1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure K. Eigenschaften und Bildung dieser technisch verwertheten Säure sind im D. R.-P. Nr. 80741, S. 414 angegeben.

1-8-Amidonaphtol-4-7-disulfosäure. 1-8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure wird bei gewöhnlicher Temperatur in die dreifache Menge 23 proc. rauchender Schwefelsäure eingetragen; die Beendigung der Sulfurirung lässt sich an folgenden Merkmalen erkennen: Eine Probe mit Diazobenzol alkalisch combinirt, liefert im Gegensatz zur Monosulfosäure einen gelberen Farbstoff, dessen Nüance auf Säurezusatz nach Violett umschlägt. Die Disulfosäure combinirt ferner in essigsaurer Lösung nicht mit Diazopseudocumol und giebt mit Eisenchlorid nicht mehr den für die Monosulfosäure charakteristischen grünen Niederschlag. Beim Eingiessen des Sulfurirungsgemisches scheidet sich die Disulfosäure zum grössten Theil aus, das saure Natronsalz (weisse verfiltzte Nadeln) ist schwer löslich, das neutrale schwer in absolutem Alkohol, leicht in Wasser; die alkalische Lösung fluorescirt blau. Chlorbaryum verursacht in der Lösung des neutralen Natriumsalzes keine Fällung. Eisenchlorid färbt bräunlichschwarz, Chlorkalk gelbbraun, mit salpetriger Säure entsteht eine gelbbraun gefärbte Lösung, welche beim Eingiessen in Soda erst violett und schliesslich missfarben wird (Patentanmeldung A 3918 vom 4. Juni 1894, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin — versagt).

1-8-Amidonaphtol-5-7-disulfosäure. Ueber Eigenschaften und Bildung durch Sulfuriren von 1-8-Amidonaphtol vergl. D. R.-P. Nr. 62289, S. 218. Beim Erhitzen mit verdünnter Lauge unter Druck entsteht 1-8-Dioxynaphtalindisulfosäure S (Patentanmeldung B 16142).

1-8-Amidonaphtol-??-disulfosäure. Erhitzt man die durch Reduction von 1-8-Dinitronaphtalin mit Bisulfit darstellbare 1-8-Diamidonaphtalintrisulfosäure mit 5 Thln. Wasser 48 Stunden zum Kochen, oder 10 Stunden auf 120 bis 130°, oder 24 Stunden mit 7 Thln. 10 proc. Schwefelsäure, so bildet sich eine angeblich neue Amidonaphtoldisulfosäure, die als saures Natronsalz beim Erkalten zum grössten Theil auskrystallisirt, durch Kochsalz aus wässeriger Lösung leicht ausgesalzen werden kann. Leicht löslich in heissem, mässig leicht in kaltem Wasser. Die Lösungen fluoresciren blau, salpetrige Säure giebt gelbe Nadeln einer mässig löslichen Diazoverbindung, die Combination mit p-Nitrodiazobenzol ist in Lösung kornblumenblau, der Benzidinfarbstoff färbt blau, die Combination mit Sulfanilsäure ein sodabeständiges, reines Fuchsinroth (beide essigsauer combinirt) (Patentanmeldung F 7595 vom 7. Juni 1894, A. Fischesser und Co. — versagt).

1-8-Diamidonaphtalin-3-(6)- und -4-(5)-monosulfosäure werden durch Reduction der entsprechenden Dinitrosäuren erhalten. Sie sind in den D. R.-P. Nr. 67017, S. 235; Nr. 70019, S. 267 beschrieben. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird zuerst diejenige Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt, welche sich mit der Sulfogruppe in demselben Benzolkern befindet, vergl. D. R.-P. Nr. 73607, S. 308; Nr. 70780, S. 277. Durch Sulfuriren der 5-Monosulfosäure tritt eine zweite Sulfogruppe vermuthlich in die Stellung 2 unter Bildung von

1-8-Diamidonaphtalin-2-5-disulfosäure L. Vergl. darüber D. R.-P. Nr. 72584, S. 293. Technisch wichtiger ist die zuerst von Alén durch Reduction der entsprechenden Dinitrosäure gewonnene

1-8-Diamidonaphtalin-3-6-disulfosäure. Ihre Darstellung, die durch ein deutsches Patent nicht geschützt ist, erfolgt durch Dinitriren von Naphtalin-2-7-disulfosäure (α) in derselben Weise, wie die der 1-5-Diamido-3-7-disulfosäure aus Naphtalin-3-7-disulfosäure (β) (D. R.-P. Nr. 61174, S. 214, Patentanmeldung O 1430 vom 3. December 1890, K. Oehler — versagt). Geht man hierbei von einem Gemenge von α- und β-Naphtalindisulfosäure aus, so kann die Trennung der Dinitro- oder Diamidosäuren in der im D. R.-P. Nr. 61174 angegebenen Weise vorgenommen werden. Die freie Säure, die sich nur durch Zersetzen des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewinnen lässt (Alén), ist in Wasser sehr leicht löslich. Das saure Kaliumsalz (+ $3 H_2O$) bildet strahlig angeordnete, dünne Nadeln; das Natriumsalz (feine Nädelchen) ist leicht aussalzbar; das saure Baryumsalz (feine, metallisch glänzende Nadeln) ist auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Die Lösungen der Salze zeigen keine Fluorescenz und werden durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

Die technische Wichtigkeit der Säure beruht weniger auf ihrer Combinationsfähigkeit mit 1 und 2 Mol. Diazoverbindungen (D. R.-P. Nr. 63507) als auf ihrer leichten Ueberführbarkeit in 1-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure H (siehe darunter). Die bei Einwirkung von salpetriger Säure entstehende Azimidodisulfosäure ist im D. R.-P. Nr. 69963, S. 266 beschrieben. Eine

1-8-Naphtylendiamintrisufosäure von unbekannter Stellung entsteht nach D. R.-P. Nr. 79577, S. 402 (in technisch ungenügender Ausbeute) bei Einwirkung von Bisulfiten auf 1-8-Dinitronaphtalin; beim Erhitzen mit Säuren liefert sie die oben beschriebene 1-8-Amidonaphtoldisulfosäure.

2-3-Derivate.

Vorläufig von untergeordnetem Interesse für die Farbenfabrikation. Das Ausgangsmaterial bildet ausschliesslich β-Naphtoldisulfosäure R resp. die aus ihr durch Sulfurirung oder Erhitzen mit Ammoniak darstellbare β-Naphtylamindi- und β-Naphtoltrisulfosäure. Aus ersterer entsteht beim Schmelzen mit Aetznatron glatt 2-3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure R, in welcher die Sulfogruppe 6 gegen Alkalien so widerstandsfähig ist (vergl. S. 588), dass bei einer Steigerung der Schmelztemperatur eher eine Abspaltung durch Hydrolyse als eine Substitution durch Hydroxyl eintritt. In der Säure sowohl wie in dem aus ihr darstellbaren Dioxynaphtalin können dann in bekannter Weise eine und zwei Hydroxylgruppen durch NH_2 ersetzt werden unter Bildung von 2-3-Amidonaphtol(sulfosäure) bezw. 2-3-Diamidonaphtalin-(sulfosäure). In glatter Reaction entsteht 2-3-Amidonaphtolsulfosäure

ferner aus β-Naphtylamindisulfosäure R, während β-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure beim Verschmelzen hauptsächlich 2-8-Dioxy-3-6-disulfosäure und nur ca. 30 Proc. 2-3-Dioxy-6-8-disulfosäure liefert.

Die Verbindungen dieser Stellung sind Orthoderivate, die in vieler Hinsicht den Orthoderivaten der Benzolreihe näher stehen, als den 1-2-Orthoderivaten der Naphtalinreihe. Die Dioxyverbindungen liefern beizenfärbende Farbderivate, die Diamidoverbindungen vereinigen sich mit o-Diketosubstanzen zu Chinoxalinderivaten. Von den 1-2-Naphtalinverbindungen unterscheiden sie sich scharf durch die Unfähigkeit bei der Oxydation in 2-3-Chinone überzugehen, sowie durch die Leichtigkeit mit der sie sich mit einem, schwieriger mit zwei Molecülen einer Diazoverbindung zu Mono- resp. Disazofarbstoffen vereinigen, welche aber bisher trotz zahlreicher Versuche keine dauernde Verwendung gefunden haben.

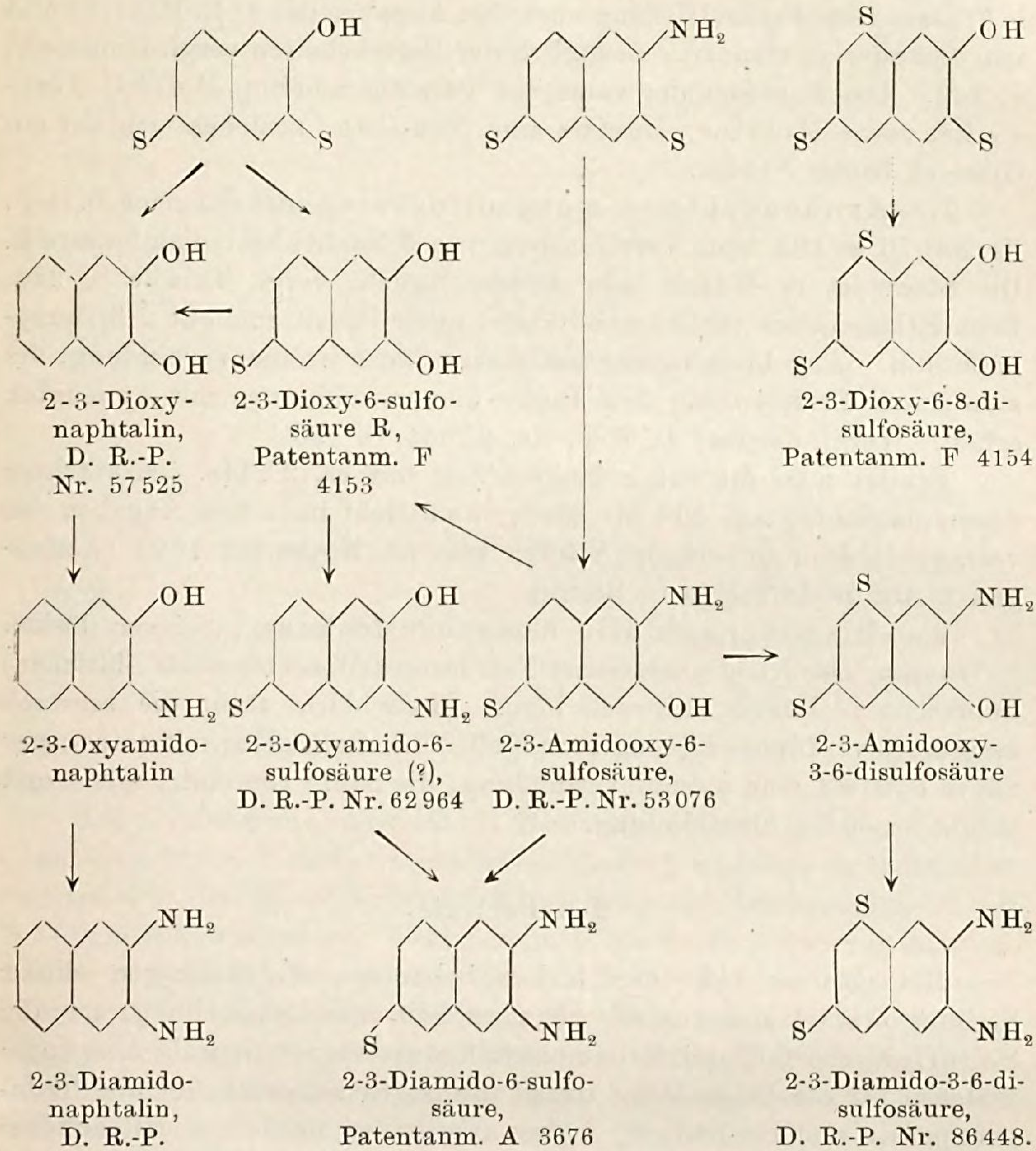
2-3-Dioxynaphtalin bildet sich durch Hydrolyse der unten beschriebenen 2-3-Dioxy-6-monosulfosäure entweder in der Natronschmelze bei ca. 320°, oder durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 180 bis 200° nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 57525, S. 202; an Stelle der Dioxymonosulfosäure kann in letzterem Falle auch die Amidooxysulfosäure angewandt werden, D. R.-P. Nr. 73076, S. 299. Die Angaben des D. R.-P. Nr. 57525 wurden ergänzt durch Friedländer und Zakrzewski (Ber. 27, 762), farblose, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen, Schmelzpunkt 160°. Sehr charakteristisch ist die intensive, beständige, rein blaue Färbung, die selbst in sehr verdünnten Lösungen durch Eisenchlorid hervorgerufen wird. Oxydationsmittel liefern keine chinonartige Verbindung. Es combinirt leicht mit einem, schwieriger mit zwei Molecülen einer Diazoverbindung zu beizenfärbenden Mono- und Disazofarbstoffen, die bisher keine technische Verwendung fanden. Durch Erhitzen mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 140° entsteht

2-3-Amidonaphtol, bei ca. 250°

2-3-Diamidonaphtalin, vergl. D. R.-P. Nr. 73076, S. 299, und Friedländer und Zakrzewski, l. c.; vorläufig ohne technische Verwendung.

2-3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure. Die Darstellung dieser Säure, welche das bequemste Ausgangsmaterial für die 2-3-Derivate bildet, ist in der versagten Patentanmeldung F 4153 vom 6. Mai 1889 der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning beschrieben. 35 kg β-naphtoldisulfosaures Natron R werden mit 15 bis 20 kg Aetznatron und etwas Wasser einige Stunden bis zum Verschwinden der Fluorescenz auf 220 bis 230° erhitzt; beim Ansäuern der gelösten Schmelze mit Salzsäure scheidet sich das fast quantitativ gebildete dioxysulfosaure Natron vollständig (zum Theil schon in der Hitze) in glänzenden Kryställchen ab; ähnlich ist die Angabe des D. R.-P. Nr. 57525, S. 204, sowie von Friedländer und Zakrzewski.

2-3-Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalinderivate.



Das Natronsalz ist in Wasser schwer, in Kochsalzlösung fast unlöslich. Eisenchlorid färbt intensiv blauviolett, durch Soda schlägt die Farbe in Braunroth um und verschwindet durch einige Tropfen Schwefelsäure, Chlorkalklösung erzeugt eine bernsteingelbe Färbung, die bei weiterem Zusatz vollständig verschwindet; beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht 2-3-Amidonaphtol- resp. Diamidonaphtalin-6-monosulfosäure. Die Säure findet als solche vorläufig keine technische Verwendung.

2-3-Dioxynaphtalin-6-8-disulfosäure. β-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure, liefert mit Aetznatron bei 230 bis 240⁰ bis zum Verschwinden der grünen Fluorescenz verschmolzen, ein Gemisch von überwiegender

2-8-Dioxy-3-6-disulfosäure (ca. 70 Proc) und ca. 30 Proc. 2-3-Dioxy-6-8-disulfosäure; beide sind auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser resp. Kochsalzlösung nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 67563 von einander zu trennen. Bezüglich der Eigenschaften vergl. Isomere B, S. 243. Die Angaben der versagten Patentanmeldung F 4154, Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning, beziehen sich auf ein Gemisch beider Säuren.

2-3-Amidonaphtol-6-monosulfosäure bildet sich nach D. R.-P. Nr. 53076, S. 182 beim Verschmelzen von β-Naphtylamindisulfosäure R. Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich, vergl. Tabelle S. 224. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Druck entsteht 2-3-Dioxynaphtalin. Angeblich isomer mit dieser Säure ist die Verbindung, die man durch Erhitzen von 2-3-Dioxy-6-monosulfosäure mit Ammoniak erhält. Vergl. darüber D. R.-P. Nr. 62964, S. 223.

Erhitzt man die Säure längere Zeit mit ca. 2 Thln. concentrirter Ammoniaklösung auf 200 bis 220°, so entsteht nach den Angaben der versagten Patentanmeldung A 3676 vom 20. November 1893 (Actienges. f. Anilinfabrikation in Berlin)

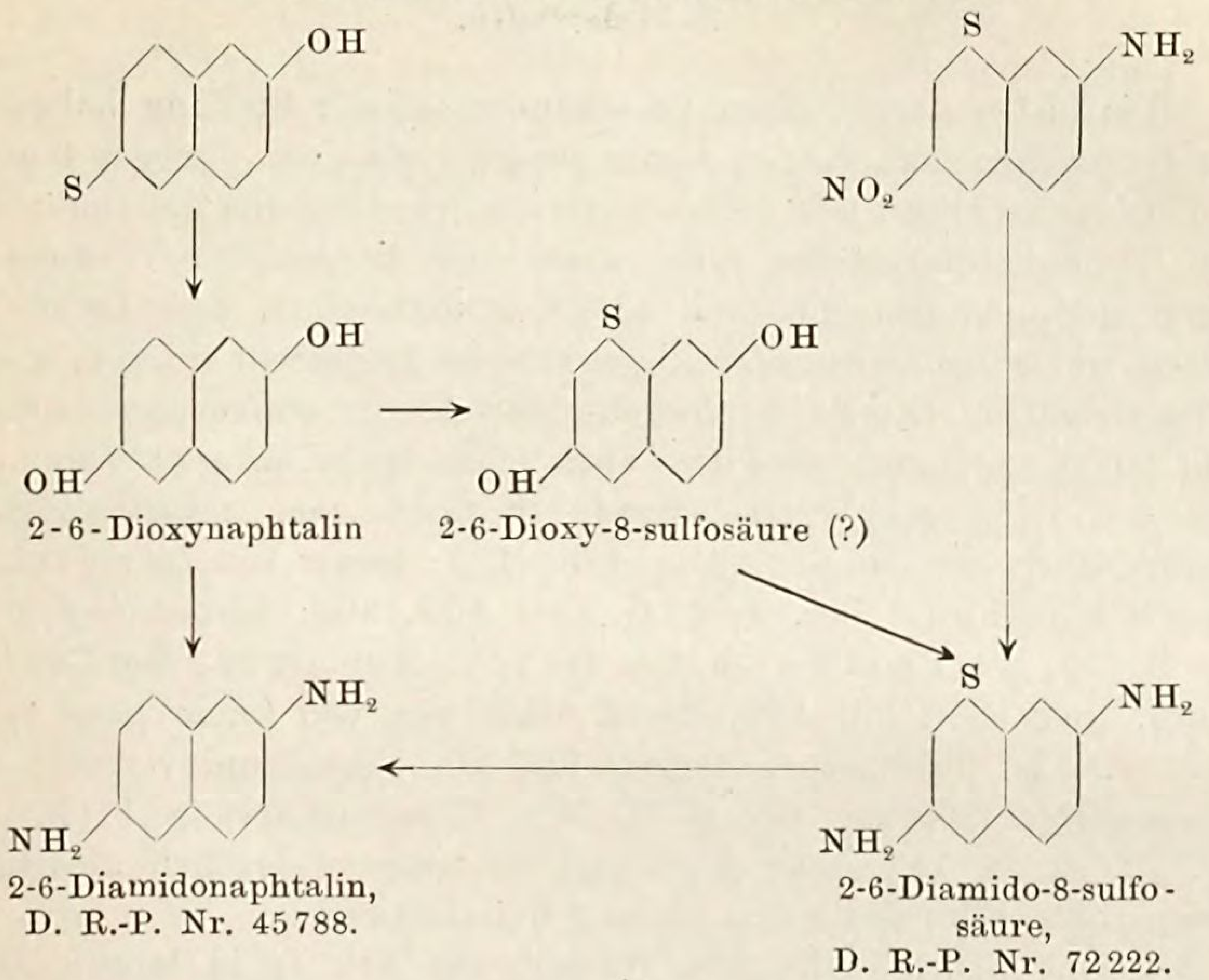
2-3-Diamidonaphtalin-6-monosulfosäure. Schwer löslich in Wasser. Das leicht aussalzbare Natronsalz (silberglänzende Blättchen) fluorescirt in Lösung schwach blau. Eisenchlorid färbt die schwach essigsaure verdünnte Lösung braungelb, Chlorkalk gelb; mit salpetriger Säure entsteht eine Azimidoverbindung; die Säure combinirt mit 1 und 2 Mol. einer Diazoverbindung.

2-6-Derivate.

Die geringe Zahl der bisher bekannten Verbindungen dieser Stellung erklärt sich aus der Schwierigkeit ihrer Darstellung; nur die Schäffer'sche β-Naphtol-6-monosulfosäure eignet sich als Ausgangsmaterial für die Behandlung durch die Natronschmelze, da alle Sulfogruppen in anderer Stellung früher angegriffen werden; die Reactionstemperatur liegt nahe der Zersetzungstemperatur und die Ausbeute ist keine sehr befriedigende. Aus 2-6-Dioxynaphtalin sind dann in üblicher Weise eine Anzahl Sulfo- und Amidoderivate dargestellt, welche vorläufig ein sehr untergeordnetes technisches Interesse beanspruchen.

2-6-Dioxynaphtalin. Wurde von Emmert durch Schmelzen von β-Naphtol-6-monosulfosäure (Schäffer) mit Aetznatron bei sehr hoher Temperatur erhalten. Weisse, in Wasser schwer lösliche Blättchen, vom Schmelzpunkt 215 bis 216°; die alkalische Lösung oxydirt sich langsam an der Luft. Eisenchlorid erzeugt einen gelblichweissen Niederschlag. Durch die Einwirkung von salpetriger Säure entsteht eine Mononitrosoverbindung, die (ohne Erfolg) als Beizenfarbstoff vorgeschlagen wurde. Vergl. D. R.-P. Nr. 55126, S. 77; Nr. 59268, S. 79. Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin bildet sich ein Diphenyl-

2-6-Dioxy- und Diamidonaphtalinderivate.



naphtylendiamin (D. R.-P. Nr. 54087). Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht

2-6-Diamidonaphtalin (D. R.-P. Nr. 45788, S. 160; Lange, Chem.-Ztg. 1888, S. 856). Dieselbe Verbindung erhielten Friedländer und Lucht, Ber. **26**, 3033, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf 2-6-Diamido-8-sulfosäure. Farblose, in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Essigäther schwer lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 216 bis 218°. Eisenchlorid färbt in der Kälte grün, beim Erwärmen blau; durch salpetrige Säure entsteht eine Tetrazoverbindung, deren Disazofarbstoffe Baumwolle nicht anfärben. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure. Ein Aethyläther, angeblich des entsprechenden 2-6-Amidonaphtols wurde von Gäss in kleiner Menge als Nebenproduct bei der Nitrirung und Reduction von β-Naphtoläthyläther gewonnen. Rothblau fluorescirende Krystalle vom Schmelzpunkt 90 bis 91°, Siedepunkt 330° (Journ. pr. Chem. **43**, 28).

2-6-Dioxynaphtalin-8(?)-monosulfosäure. Eigenschaften und Bildung durch Sulfuriren von 2-6-Dioxynaphtalin sind im D. R.-P. Nr. 72222, S. 286, beschrieben, durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht daraus

2-6-Diamidonaphtalin-8(?)-monosulfosäure, vergl. D. R.-P. Nr. 72222. Falls die hier angenommene Stellung der Sulfogruppe die richtige ist, müsste die Säure identisch sein mit dem Reductionsproduct der nitrirten β-Naphtylamin-8-monosulfosäure (D. R.-P. Nr. 57023, S. 197), worüber indessen ausreichende Angaben nicht vorliegen.

2-7-Derivate.

Die bisher dargestellten Verbindungen dieser Stellung haben sich für die Azofarbenfabrikation wenig geeignet erwiesen, dagegen fand das 2-7-Dioxynaphtalin und einige Derivate desselben für die Darstellung von Chinonimidfarbstoffen eine, wenn auch beschränkte Verwendung; dieser geringen Brauchbarkeit ist es zuzuschreiben, dass verhältnissmässig wenig Repräsentanten dieser Gruppe dargestellt wurden, wie aus nebenstehender Tabelle hervorgeht, obwohl die einfacheren technisch sehr leicht zugänglich sind und auch schon lange bekannt waren.

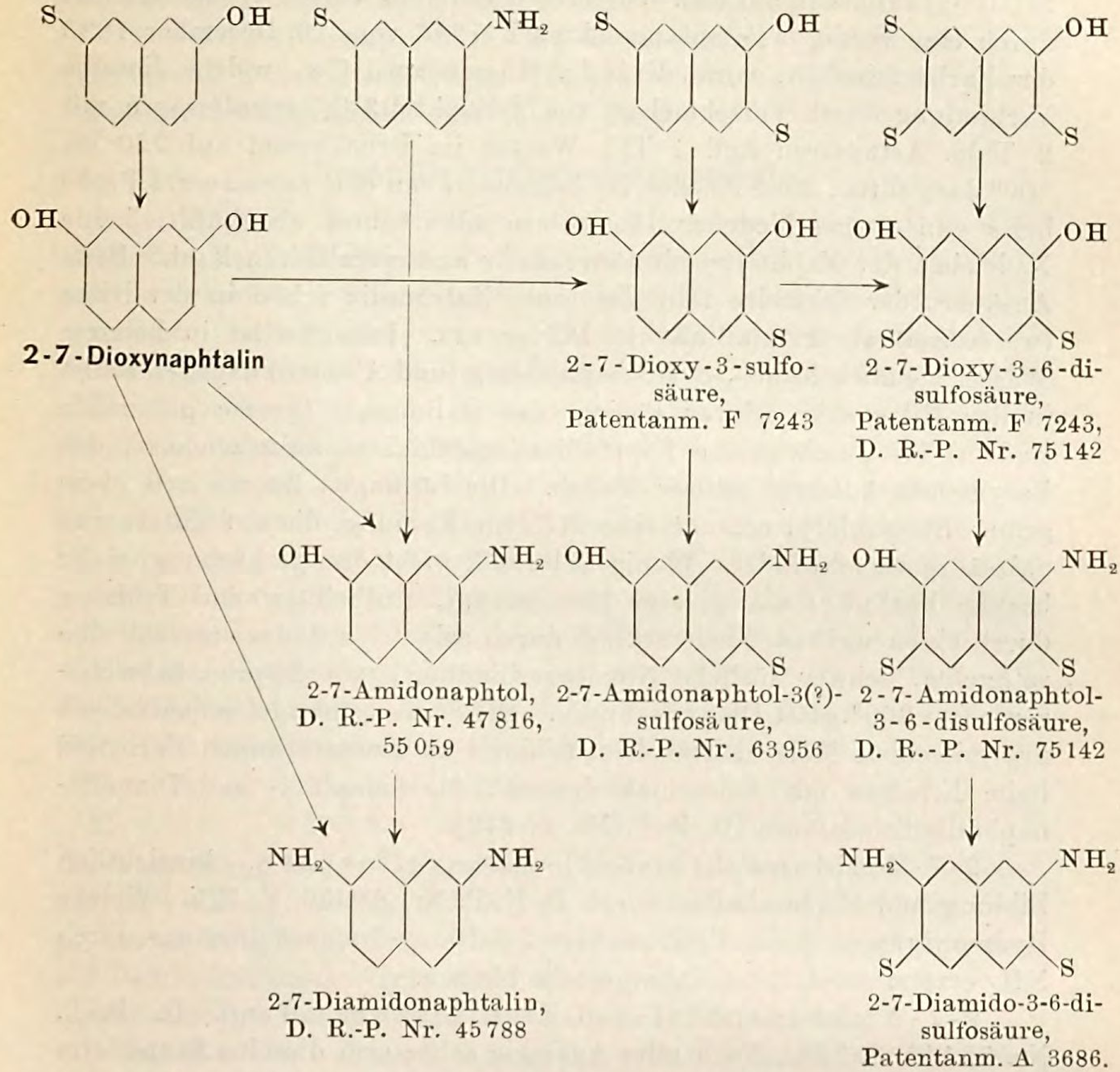
2-7-Dioxynaphtalin wurde in nicht ganz reinem Zustande bereits 1867 von Dusart, Ann. **144**, 125; ferner von Darmstädter und Wichelhaus, Ber. **2**, 114; Ann. **152**, 306; Ebert und Merz, Ber. **9**, 609; Merz und Weith, Ber. **10**, 1233; Armstrong und Graham, Journ. chem. Soc. **39**, 139, durch Schmelzen von (nicht ganz reiner) Naphtalin-2-7-disulfosäure dargestellt. Die Umsetzung verläuft unter intermediärer Bildung von β-Naphtol-7-monosulfosäure F (D. R.-P. Nr. 42112, S. 147) sehr glatt und bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur, als bei der Naphtalin-2-6-disulfosäure.

Leicht löslich in heissem Wasser, aus dem es in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 190° krystallisirt (Clausius, Ber. **23**, 520), Alkohol und Aether, weniger in Chloroform und Benzol, kaum in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch schwarz. Salpetrige Säure liefert nur eine Mononitroverbindung, die unter der Bezeichnung Dioxin als Beizenfarbstoff benutzt wird, vergl. D. R.-P. Nr. 55204, S. 74. Salpetersäure färbt die wässerige Lösung dunkelroth. Beim Sulfuriren treten eine resp. zwei Sulfogruppen in die Stellungen 3 und 6. In der Azofarbenfabrikation findet 2-7-Dioxynaphtalin, das sich mit nur einem Molecül einer Diazoverbindung vereinigt, kaum Verwendung, dagegen zur Darstellung einiger Oxazinfarbstoffe (Muscarin). Durch Erhitzen mit Anilin geht es je nach den Versuchsbedingungen in Phenylamidonaphtol resp. Diphenylnaphtylendiamin über. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 136°. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf ca. 120° entsteht

2-7-Amidonaphtol, das sich auch durch Verschmelzen von β-Naphtylamin-7-monosulfosäure F gewinnen lässt. Ueber Darstellung und Eigenschaften vergl. D. R.-P. Nr. 47816, S. 164; Nr. 55059. Bei stärkerem Erhitzen (180°) mit Ammoniak geht es in

2-7-Diamidonaphtalin über, D. R.-P. Nr. 45788, S. 160; Lange, Chem.-Ztg. 1888, S. 856; Bamberger und Schieffelin, Ber. **22**, 1384. Letztere erhielten beim Erhitzen mit Chlorcalciumammoniak bei 260 bis 270° eine unbefriedigende Ausbeute. Weisse, an der Luft sich röthlich färbende Blättchen vom Schmelzpunkt 161°, ziemlich leicht löslich im heissen Wasser, leicht in den gebräuchlichen

2-7-Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalinderivate.



Lösungsmitteln. Eisenchlorid färbt die Lösung nicht. Das salzsaure Salz wird durch Salzsäure nicht gefällt. Die Disazofarbstoffe, die sich von der in normaler Weise darstellbaren Tetrazoverbindung ableiten, färben ungebeizte Baumwolle nicht.

2-7-Dioxynaphtalin-3-monosulfosäure bildet sich fast ausschliesslich beim Verschmelzen von β-Naphtol-3-7-disulfosäure F und vermuthlich auch beim Sulfuriren von 2-7-Dioxynaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure bei 120° nach den Angaben von Weber, Ber. **14**, 2208. Ihr Kalksalz bildet feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Ohne technische Verwendung und nicht näher beschrieben. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht 2-7-Amidonaphtolmonosulfosäure, D. R.-P. Nr. 63956, S. 225; bei weiterem Sulfuriren

2-7-Dioxynaphtalin-3-6-disulfosäure. Vergl. D. R.-P. Nr. 75142, S. 338. Die Angaben dieses Patents, nach welchem wie

auch von Gries, Ber. **13**, 1959, die Säure durch Sulfuriren von 2-7-Dioxynaphtalin auf dem Wasserbade erhalten wurde, werden ergänzt durch eine versagte Patentanmeldung F 7243 vom 16. December 1893 der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co., welche dieselbe Verbindung durch Verschmelzen von β-Naphtol-3-6-7-trisulfosäure mit 2 Thln. Aetznatron und 1 Thl. Wasser im Druckkessel auf 220 bis 300° darstellten, die Schmelze ist beendet, wenn eine angesäuerte Probe heiss von ausgeschiedener Dioxysäure filtrirt und abgekühlt, keine Nädelchen der Naphtoltrisulfosäure mehr auskrystallisiren lässt. Beim Ansäuern der Schmelze fällt das saure Natronsalz schon in der Hitze (wasserfrei) als krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich löslich, in Kochsalzlösung (und Alkohol) dagegen selbst in der Hitze sehr schwer löslich, das Kaliumsalz (grosse glänzende Nadeln) ist durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, das Baryumsalz äusserst schwer löslich. Die Lösungen fluoresciren blaugrün. Eisenchlorid erzeugt eine tiefblaue Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Wenig Chlorkalk giebt orange Färbung, mehr braune Färbung; ein grosser Ueberschuss, Aufhellung und Trübung durch einen weissen Niederschlag, durch salpetrige Säure entsteht eine rothgelbe, schwer lösliche Nitrosoverbindung, mit 20 proc. Schwefelsäure bei 200° glatt Dioxynaphtalin. Die Säure combinirt sodaalkalisch nur mit einem Molecül Diazobenzolchlorid zu einem braunen Farbstoff. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht Amidonaphtol- und Diamidonaphtalindisulfosäure (D. R.-P. Nr. 75142).

2-7-Amidonaphtol-3(?)-monosulfosäure, hinsichtlich Bildung und Eigenschaften vergl. D. R.-P. Nr. 63956, S. 225. Welche Hydroxylgruppe beim Erhitzen der 2-7-Dioxy-3-monosulfosäure durch NH_2 ersetzt wird, muss dahingestellt bleiben.

2-7-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure. Vergl. D. R.-P. Nr. 75142, S. 338. Nach aller Analogie sollte sich dieselbe Säure beim Verschmelzen von β-Naphtylamin-3-6-7-trisulfosäure bilden, indessen sind die hier wiedergegebenen Angaben der Patentanmeldung F 7019 vom 22. August 1893 (Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co.) von denen des D. R.-P. Nr. 75142 so abweichend, dass diese Frage vorläufig offen bleiben muss. Hiernach erhält man eine Amidonaphtoldisulfosäure durch Erhitzen von β-naphtylamintrisulfosaurem Natron mit 2 Thln. Aetznatron und 1,6 Thln. Wasser 180 bis 240°. Die Säure bildet schwer lösliche, feine weisse Nädelchen, das neutrale Natronsalz ist in Wasser leicht löslich und aussalzbar, das saure Baryumsalz auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Eisenchlorid färbt tiefviolett, Chlorkalk blau. Die Diazoverbindung ist leicht löslich, in gelben Flocken aussalzbar und färbt sich mit Soda braunroth. Möglicher Weise liegt 2-3-Amidonaphtoldisulfosäure oder ein Gemenge vor.

Erhitzt man die 2-7-Amidonaphtoldisulfosäure des D. R.-P. Nr. 75142 mit der dreifachen Menge starken Ammoniaks auf 200 bis 220°, so ent-

steht nach den Angaben der versagten Patentanmeldung A 3686 vom 29. November 1893 eine in Wasser schwer lösliche

2-7-Diamidonaphtalin-3-6-disulfosäure, welche mit Nitrit eine mässig lösliche, rothbraune Tetrazoverbindung liefert, die sich in Naphtalin-3-6-disulfosäure überführen lässt.

Naphtalintrisubstitutionsproducte.

Im Vergleich zu der ausserordentlich grossen Zahl der theoretisch möglichen Naphtalinderivate, welche dreimal die Hydroxyl- oder Amidogruppe enthalten, ist die Menge der bisher für praktische Zwecke dargestellten Verbindungen nur sehr klein. Es ist dies bedingt theils durch die Schwierigkeit der Darstellung der meisten dieser Verbindungen, theils dadurch, dass ganze Gruppen derselben von vornherein als für die Farbenfabrikation ungeeignet erscheinen müssen, letzteres kann nach dem Seite 591 für die Disubstitutionsproducte Gesagten mit grosser Wahrscheinlichkeit für alle diejenigen Trisubstitutionsproducte im Voraus angenommen werden, welche zwei Hydroxyl- oder Amidogruppen in der Ortho- oder Parastellung enthalten (nur einige einseitig substituirte Triderivate lassen sich auf Chinonimidfarbstoffe verarbeiten wie bei der Besprechung dieser näher ausgeführt werden wird). Für die Azofarbenfabrikation kommen daher nur Verbindungen in Betracht, welche die Substituenten in folgenden Stellungen enthalten:

1) 1-3-5 — 1-3-6 — 1-3-7 — 1-3-8,
2) 2-3-5 — 2-3-6 — 2-3-7 — 2-3-8.

Zur Darstellung dieser Verbindungen kommen die bekannten Reactionen zur Anwendung, welche schon bei den Mono- und Disubstitutionsproducten eingehend besprochen wurden und die hier zweckmässig auf Disubstitutionsproducte angewendet werden. In erster Linie die Natronschmelze und Erhitzen mit Ammoniak unter Druck.

Indessen führt die Anwendung der ersteren durchaus nicht immer zu dem erwarteten Resultat; durch den Eintritt dreier Hydroxyl- oder Amidogruppen wird die Festigkeit des Naphtalinmolecüls stark gelockert und namentlich die 1-3-Dioxy- oder Amidooxyderivate werden bei der energischen Reaction der Natronschmelze leicht vollständig zersetzt. So entsteht aus Naphtalin-1-3-6- und 1-3-7-trisulfosäure beim Verschmelzen nicht 1-3-6- oder 1-3-7-Trioxynaphtalin, sondern m-Oxy-o-toluylsäure resp. m-Kresol. Aus β-Naphtylamin-6-8-disulfosäure G nicht 2-Amido-6-8-dioxynaphtalin, sondern Oxytoluylsäure, vergl. hierüber D. R.-P. Nr. 79028, 81281, S. 428; Nr. 81333, S. 430; Nr. 81484, S. 431.

Allerdings tritt dieser Zerfall meist erst bei höherer Temperatur (280 bis 300°) ein und es gelingt bei einigen Säuren die intermediär entstehenden Triderivate zu isoliren. Gleichfalls auf dem abweichenden Verhalten einiger 1-3-Verbindungen beruht die Möglichkeit der Darstellung einiger Triamidonaphtaline.

Für die Entwickelung der Azofarbenindustrie haben sich die bisher dargestellten Verbindungen noch nicht als besonders werthvoll erwiesen, sie sind nachstehend kurz zusammengestellt.

1-3-6- und 1-3-7-Triamidonaphtalin. Ueber Darstellung aus γ-Amidonaphtolmonosulfosäure und Eigenschaften vergl. D. R.-P. Nr. 89061, S. 481.

1-3-5-Diamidooxynaphtalin-7-monosulfosäure. 1-3-8-Diamidooxynaphtalin-6-monosulfosäure.	Durch Schmelzen der 1-3-Naphtylendiamin-5-7- resp. 6-8-disulfosäure dargestellt.

1-3-5-Amidooxyamidonaphtalin-7-monosulfosäure. Durch Verschmelzen von 1-5-Naphtylendiamin-3-7-disulfosäure erhalten, vergl. D. R.-P. Nr. 91000, S. 661.

1-3-8-Amidodioxynaphtalin-6-monosulfosäure. Durch Verschmelzen von 1-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure H dargestellt. Es ist unentschieden, ob hierbei die Sulfogruppe 3 oder 6 substituirt wird, D. R.-P. Nr. 75097, S 336.

1-3-5-Trioxynaphtalin-7-monosulfosäure. Durch Verschmelzen von Naphtalin-1-3-5-7-tetrasulfosäure oder der daraus intermediär entstehenden sogenannten Roth- und Gelbsäure erhalten. D. R.-P. Nr. 80464, S. 407.

1-3-8-Trioxynaphtalin-6-monosulfosäure. Durch Verschmelzen von Chromotropsäure erhalten. D. R.-P. Nr. 78604, S. 382.

2-3-7-Trioxynaphtalin lässt sich durch Verschmelzen von β-Naphtoldisulfosäure F gewinnen. Leicht löslich in Wasser. Schmelzpunkt 180°; färbt sich mit Eisenchlorid blau.

2-3-8-Trioxynaphtalin-6-monosulfosäure. Die Bildung dieser Säure durch Verschmelzen von β-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure, wird ohne nähere Angaben ihrer Eigenschaften erwähnt in dem Farbstoffpatent Nr. 67426 der Farbwerke Höchst.

2-3-6-Amidodioxynaphtalin-8-monosulfosäure aus β-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure, vergl. D. R.-P. Nr. 53023, S. 180.

2-3-8-Diamidooxynaphtalin-6-monosulfosäure. Durch Verschmelzen von Diamidonaphtalin-6-8-disulfosäure erhalten, vergl. D. R.-P. Nr. 86448.

Nr. 91000. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_3$-Diamido-$\beta_2\beta_4$-naphtolsulfosäure.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 8. März 1896 ab.

Die in der Patentschrift Nr. 61174 beschriebene $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure lässt sich durch die Einwirkung von

schmelzendem Aetznatron in eine neue und technisch werthvolle $\alpha_1 \alpha_3$-Diamido-β_2-naphtol-β_4-sulfosäure überführen. Dass eine zweifach amidirte Säure, dieser Reaction unterworfen, kein Ammoniak abspaltet, war nicht vorauszusehen. Der Werth der neuen Säure besteht zunächst darin, dass sie durch Oxydationsmittel in einen dunkelvioletten Farbstoff übergeführt wird, der durch directe Fixirung der Säure mit Chromaten auf der Wollfaser erzeugt werden kann. Sodann aber liefert sie durch Combination mit Diazokörpern Azofarbstoffe, die sich im Gegensatz zu den bisher bekannten analogen Azoderivaten zweifach diazotiren lassen und in Folge dessen eine ganz aussergewöhnliche Steigerung und Veränderung der Farbnüance beim Diazotiren und Entwickeln zeigen.

Die Herstellung der Diamidonaphtolmonosulfosäure geschieht beispielsweise wie folgt:

36 kg $\alpha_1 \alpha_3$-naphtylendiamin-$\beta_2 \beta_4$-disulfosaures Natron werden in 110 kg 90 proc. Aetznatron bei ca. 200° C. unter gutem Rühren eingetragen. Man steigert alsdann die Temperatur bis 240° C. und hält hierbei etwa eine Stunde. Man verdünnt die Schmelze mit Eis, neutralisirt das freie Aetznatron genau mit Salzsäure, filtrirt von einer geringen Menge Verunreinigung ab und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei fällt das Sulfat der Diamidonaphtolsulfosäure sofort als sandiges Pulver aus.

Um die freie Säure darzustellen, wird das Sulfat unter Zusatz von Baryumcarbonat gelöst, die Lösung vom Baryumsulfat getrennt und die freie Säure mit Essigsäure gefällt.

Die so erhaltene $\alpha_1 \alpha_3$-Diamido-β_2-naphtol-β_4-sulfosäure krystallisirt in farblosen Nadeln. Sie ist selbst in heissem Wasser schwer löslich. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich. Sie ist stark basisch und vereinigt sich mit Mineralsäuren zu schön krystallisirenden Salzen. Alkalische Lösungen zeigen eine blauviolette, saure eine blaugrüne Fluorescenz.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der $\alpha_1 \alpha_3$-Diamido-β_2-naphtol-β_4-monosulfosäure durch Behandlung der $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin-$\beta_2 \beta_4$-disulfosäure des Patentes Nr. 61174 mit Aetzalkalien bei 200 bis 240° C.

Alkylirte Naphtylamin-, Naphtylendiamin- und Amidonaphtolsulfosäuren.

Neben den vorstehend beschriebenen Amido-, Diamido- und Amidooxynaphtalinderivaten finden in der Farbentechnik in beschränktem Maasse einige Verbindungen Verwendung, in denen die Amidogruppen ganz oder theilweise durch fette oder aromatische Kohlenwasserstoffreste substituirt sind. Zu ihrer Darstellung sind verschiedene Methoden zulässig. Entweder man sulfurirt die alkylirten Naphtylamine oder man alkylirt Naphtylaminsulfosäuren, was namentlich für die Herstellung

phenylirter etc. Derivate vortheilhafter ist. Endlich lässt sich auch die Hydroxylgruppe durch Erhitzen mit primären und secundären Basen gegen einen substituirten Ammoniakrest austauschen. Abweichend hiervon ist die Gewinnung substituirter Naphtylendiamine. o- und p-Derivate entstehen durch Spaltung der Azofarbstoffe der entsprechend substituirten Naphtylamine; die m-Derivate dagegen nach einer isolirt stehenden Reaction durch Erhitzen von 1-3-Naphtylaminsulfosäuren mit Anilin etc. Man erhält so Diphenyl- etc. m-naphtylendiamine resp. deren Sulfosäuren.

Die alkylirten Verbindungen sind im Allgemeinen ihrem höheren Moleculargewicht entsprechend schwerer löslich als die Naphtylaminderivate und zeigen in ihren Farbstoffderivaten eine dunklere Nuance (blaueren Ton). Ausser für die Azofarbenfabrikation wurden sie, bisher ohne grossen Erfolg, auch für die Darstellung von Chinonimidfarbstoffen vorgeschlagen (namentlich die 1-3-Diphenylnaphtylendiamine).

Nachstehend sind zuerst die Methyl- (Aethyl- etc.), dann die Phenyl- (Tolyl- etc.) Verbindungen aufgeführt.

Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäuren. Beim Erwärmen von Dimethyl-α-naphtylamin mit 4 Thln. concentrirter oder schwach rauchender Schwefelsäure auf 120 bis 150° bildet sich ein Gemisch verschiedener Monosulfosäuren (Friedländer und Welmans, Ber. 21, 3128). Der in Wasser schwer (in Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz leicht löslichen) Säure, ca. 50 Proc., scheint die Stellung 1-4 zuzukommen. Sie combinirt nicht mit Diazoverbindungen und geht beim Verschmelzen mit Aetznatron bei 280 bis 290° in 1-4-Dimethylamidonaphtol über (vergl. D. R.-P. Nr. 50142, S. 171), über welches Friedländer und Lagodzinski (Mitth. technolog. Gewerbemus. Wien 1897) einige nähere Angaben machten. Das entsprechende 1-4-Dimethylnaphtylendiamin wurde durch Reduction der Azoderivate des Dimethyl-α-naphtylamins oder seiner Nitrosoverbindung erhalten (Friedländer und Welmans, l. c.); ölig, Schmelzpunkt der Acetylverbindung 194 bis 195° (ohne technische Verwerthung).

Bei weiterem Sulfuriren geht die schwer lösliche Monosulfosäure in eine leicht lösliche Disulfosäure über (vielleicht 1-4-7), die sich zu einer Dimethylamidonaphtolsulfosäure verschmelzen lässt. Vergl. D. R.-P. Nr. 90274, S. 663.

2-7-Dimethylamidonaphtol ist in dem Farbstoffpatent Nr. 90310 (J. R. Geigy und Co.) erwähnt, aber nicht näher beschrieben. Es lässt sich erhalten indem man β-Naphtol-7-monosulfosäure F durch Erhitzen mit Dimethylamin auf 220° in Dimethylnaphtylaminsulfosäure überführt und letztere mit Aetznatron verschmilzt. Das daraus durch Chlormethyl darstellbare Ammoniumchlorid, $C_{10}H_6OH.N(CH_3)_3Cl$, lässt sich bequemer in folgender Weise gewinnen: 2-7-Amidonaphtol wird in alkoholischer Lösung im Autoclaven bei 110° mit Chlormethyl behandelt, bis dieses nicht mehr absorbirt wird. Die vom Alkohol durch

Abdestilliren befreite, mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösung kann direct zur Farbstoffbildung verwendet werden. Das Chlorhydrat der Ammoniumbase erhält man daraus durch Concentriren oder Aussalzen in grossen farblosen Blättern, deren Lösung durch Soda nicht gefällt wird. Die alkalisch combinirten Azoderivate zeigen nicht mehr die Nuance der des Amidonaphtols, sondern fast die des β-Naphtols, von denen sie sich durch grössere Löslichkeit unterscheiden (D. R.-P. Nr. 90310).

Beim Alkyliren von β-Naphtylaminsulfosäuren scheint nur ein Wasserstoffatom der Amidogruppe substituirt zu werden. Die entstehenden (technisch wenig interessanten) Monoalkylsäuren sind im D. R.-P. Nr. 41506, S. 137 beschrieben.

In analoger Weise lässt sich auch die 1-8-Amidonaphtoldisulfosäure H in Monomethyl-, -äthyl- etc. -amidonaphtoldisulfosäure H überführen, D. R.-P. Nr. 73128, S. 300, ferner die γ-Amidonaphtolmonosulfosäure, deren Alkylirungsproducte in dem Farbenpatent Nr. 91509 von J. R. Geigy und Co. erwähnt, aber nicht näher beschrieben sind. Ihre Benzidinazoderivate sollen sich vor denen der nicht alkylirten Säure durch eine grössere Bügelechtheit auszeichnen. Im Anschluss hieran sei auch auf die Methylen-γ-amidonaphtolsulfosäure hingewiesen, die bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Amidonaphtolsulfosäure entsteht, vergl. D. R.-P. Nr. 88434, S. 480.

Nr. 90274. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung einer Dimethyl-α-amidonaphtolmonosulfosäure.

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh.

Vom 17. November 1894 ab.

Beim Sulfiren von Dimethyl-α-naphtylamin mit schwach rauchender Schwefelsäure entsteht ein Gemenge von isomeren Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäuren, die sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht trennen lassen. Wird nämlich die Sulfirungsmasse in Wasser gegossen, so scheidet sich die eine Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure in feinen weissen Nadeln ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, während die isomere Säure gelöst bleibt und nur durch Verkalken u. s. w. gewonnen werden kann.

In dem Patent Nr. 50142 ist die Darstellung des Dimethyl-α-amidonaphtols aus diesen Dimethylnaphtylaminsulfosäuren geschützt. Das dort verwendete Ausgangsproduct muss nach der Darstellungsart desselben beide isomere Säuren enthalten.

Die aus den Monosulfosäuren durch weiteres Sulfiren erhaltenen Disulfosäuren sind nun unter einander in ihrem Verhalten gegen schmelzendes Alkali wesentlich verschieden. Die aus der leicht löslichen Monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure erhaltene Dimethyl-

naphtylamindisulfosäure spaltet beim Schmelzen stets Dimethylamin ab, während die aus der schwer löslichen Monosulfosäure unter gleichen Bedingungen dargestellte Dimethylnaphtylamindisulfosäure mit Alkali verschmolzen, sei es in offenen oder geschlossenen Gefässen, Dimethyl-α-amidonaphtolsulfosäure giebt.

Beispiel I.

Dimethyl-α-naphtylamindisulfosäure aus der schwer löslichen Monosulfosäure.

10 kg Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure werden mit 30 kg einer 25 proc. rauchenden Säure etwa sechs Stunden auf 120 bis 130^0 erhitzt. Die Schmelze wird dann in Wasser gegossen und verkalkt und in üblicher Weise das Natronsalz gewonnen.

Die neue Disulfosäure ist in Wasser leicht löslich, ebenso lösen sich auch ihre Salze darin äusserst leicht auf.

Beispiel II.

Dimethyl-α-amidonaphtolmonosulfosäure.

10 kg Dimethyl-α-naphtylamindisulfosäure werden mit 20 kg Aetznatron und 5 kg Wasser bei 150 bis 200^0 so lange verschmolzen, bis das Schäumen der dünn gewordenen Schmelze aufhört und diese wieder fester wird. Man löst das Reactionsgemisch in 60 Liter Wasser und säuert mit Salzsäure an. Die Dimethyl-α-amidonaphtolsulfosäure scheidet sich bereits in der Wärme aus. Aus den in Wasser leicht löslichen Alkalisalzen wird durch Säuren die freie Dimethyl-α-amidonaphtolsulfosäure in kleinen glänzenden Blättchen gefällt, sie ist in Wasser, selbst in der Hitze nahezu unlöslich. Die wässerige Lösung der Alkalisalze fluorescirt blauviolett, in derselben erzeugt ein Tropfen Chlorkalklösung eine gelbbraune Färbung, auf Zusatz von Silberlösungen bildet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber.

Mit den Diazoverbindungen der Monoamine giebt die neue Dimethyl-α-amidonaphtolsulfosäure rothe bis violette, mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine blauviolette bis blaue Farbstoffe, die durch eine hervorragende Ergiebigkeit ausgezeichnet sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dimethyl-α-amidonaphtolmonosulfosäure, darin bestehend, dass man

a) die durch Sulfiren des Dimethyl-α-naphtylamins entstehenden isomeren Monosulfosäuren durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennt;

b) die hierbei erhaltene schwer lösliche Monosulfosäure durch Sulfiren mit rauchender Schwefelsäure in die Dimethyl-α-naphtylamindisulfosäure überführt;

c) die nach b) erhaltene Dimethyl-α-naphtylamindisulfosäure mit Aetzalkalien bei 150 bis 200^0 in offenen oder geschlossenen Gefässen verschmilzt.

Wichtiger als die Alkylderivate der Amidonaphtalinverbindungen sind die Phenyl-(Tolyl- etc.)substitutionsderivate derselben. Lässt man auf Dioxynaphtaline bei höherer Temperatur mit oder ohne Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln Anilin, Toluidin etc. einwirken, so bilden sich nach der Reaction des D. R.-P. Nr. 14612, S. 89 phenylirte Amidonaphtole oder diphenylirte Naphtylendiamine, wobei wieder β-Hydroxyl leichter substituirt wird als α. So bildet sich aus 1-3-Dioxynaphtalin beim Erhitzen mit Anilin

3-1-Phenylamidonaphtol (Friedländer und Rüdt, Ber. **29**, 1612), das sich in alkalischer Lösung an der Luft zu Anilidonaphtochinon oxydirt (ohne technische Verwendung). Aus 2-7-Dioxynaphtalin zunächst

2-7-Phenylamidonaphtol, vergl. D. R.-P. Nr. 60103, S. 214.

2-7-Diphenyldiamidonaphtalin entsteht durch Erhitzen von Dioxynaphtalin mit ca. 2 Thln. Anilin und ca. 1 Thl. salzsaurem Anilin bis zur Beendigung der Wasserabspaltung auf 145 bis 160°. Silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 163 bis 164°, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Ligroin, schwer löslich in Alkohol. 2-7-Di-p-tolyldiamidonaphtalin, in analoger Weise mittelst p-Toluidin darstellbar, ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich und krystallisirt aus siedendem Xylol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 236 bis 237° (Annaheim, Ber. **20**, 1372). Die Verbindungen werden zur Darstellung einiger Chinonimidfarbstoffe benutzt.

Für die Darstellung phenylirter Naphtylaminsulfosäuren ist obige Methode nicht vortheilhaft. Es gelingt nur bei vorsichtiger Einwirkung, aus β-Naphtol-6-monosulfosäure und Anilin die entsprechende Phenylnaphtylaminsulfosäure zu erhalten, bei längerem Erhitzen wird die Sulfogruppe abgespalten und das Hauptproduct der Reaction ist Phenyl-β-naphtylamin, vergl. D. R.-P. Nr. 38424, S. 130. Auch die Sulfurirung des Phenylnaphtylamins bietet Schwierigkeiten. Streiff erhielt beim Erwärmen mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 100° technisch werthlose Tri- und Tetrasulfosäuren (Ann. **209**, 156 bis 160). Später gelang es, die Reaction bei der Bildung von Monosulfosäuren festzuhalten, die Sulfogruppe tritt hierbei sowohl in 5 wie in 8, die Isomeren können durch ihre Salze getrennt werden, D. R.-P. Nr. 45940, S. 162; Nr. 53649, S. 185; Nr. 57370, S. 198.

Wesentlich einfacher verläuft die Darstellung dieser Säuren jedoch nach den Angaben der D. R.-P. Nr. 70349, S. 274; Nr. 71158, 71168, S. 283, bei Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin (resp. Toluidin) auf α- und β-Naphtylaminmono- und -disulfosäuren. Dieselben gehen hierbei glatt in Phenyl-α- und β-naphtylaminmono- und -disulfosäuren über, deren Gewinnung und Eigenschaften in den genannten Patenten beschrieben sind.

Abweichend verhalten sich bei dieser Reaction nur die α-Naphtylamin-(α-Naphtol-)3-sulfoderivate; in ihnen findet ausserdem noch ein

Ersatz der Sulfogruppe 3 durch den Anilin-(Toluidin- etc.) rest statt. Es entsteht aus α-Naphtylamin-3-monosulfosäure

Diphenyl-1-3-naphtylendiamin, D. R.-P. Nr. 75296, S. 341; Nr. 78854, S. 385; aus den höheren Sulfosäuren die entsprechenden

Diphenyl-1-3-naphtylendiaminsulfosäuren, deren Gewinnung und Eigenschaften in den D. R.-P. Nr. 75296, S. 341; Nr. 77866, S. 370; Nr. 78854, S. 384 eingehend beschrieben sind. Diese Verbindungen sind ausser für die Azofarbenfabrikation namentlich für die Darstellung von Chinonimidfarbstoffen vorgeschlagen.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Amidogruppe der Naphtylaminsulfosäuren bei der Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin phenylirt wird, geht auch aus der Bildung der

γ-Phenylamidonaphtolmonosulfosäure hervor. Erwärmt man γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Anilin und Anilinchlorhydrat auf 160°, so wird nicht die Hydroxyl-, sondern nur die Amidogruppe substituirt, vergl. D. R.-P. Nr. 79014, S. 384. Dieselbe Säure erhält man auch durch Verschmelzen von Phenyl-β-naphtylamin-6-8-disulfosäure, vergl. D. R.-P. Nr. 80417, S. 407, oder durch Erhitzen von 2-8-dioxynaphtalin-6-monosulfosaurem Natron G mit 4 bis 5 Thln. Anilin und $1^1/_2$ bis 2 Thln. salzsaurem Anilin auf 140 bis 160° (Patentanmeldung C. 5940 vom 10. Januar 1896, Levinstein). Aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in voluminösen atlasglänzenden Nadeln. Sie findet technische Verwendung zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen.

In gleicher Weise lässt sich auch die 2-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure des D. R.-P. Nr. 53023 in

2-8-Phenylamidonaphtol-3-6-disulfosäure überführen, vergl. D. R.-P. Nr. 86070, S. 472.

Nitronaphtylamin-, Nitronaphtol- und Chlornaphtolderivate.

Die Bedeutung dieser Verbindungen für die Farbenindustrie, sofern sie nicht als solche in der Färberei verwerthet werden können (vergl. Nitrofarbstoffe) ist eine verhältnissmässig geringe. Am meisten verwendet wird 1-4-Nitro-α-naphtylamin resp. Nitroacetnaphtalid und einige Sulfoderivate derselben als Ausgangsmaterial für 1-4-Naphtylendiaminderivate; auch lässt sich 1-4-Nitronaphtylamin glatt diazotiren und zu brauchbaren Azofarbstoffen combiniren (D. R.-P. Nr. 68022). Letztere Eigenschaft geht den 2-1- und 1-2-o-Nitronaphtylaminen praktisch ab; ihre Diazoverbindungen sind äusserst zersetzlich und gehen unter Abspaltung von salpetriger Säure in innere Anhydride über. Es gilt dies auch von dem 2-4-Dinitro-α-naphtylamin, während sich dessen Sulfosäuren in ihren Diazoderivaten beständiger zeigen. Technische Verwendung finden von Nitronaphtolderivaten, abgesehen

von dem als Nitrofarbstoffe bereits beschriebenen Dinitro-α-naphtol und Dinitro-α-naphtolsulfosäure (Martiusgelb, Naphtolgelb S, S. 40), nur noch 1-Nitro-β-naphtoläther und dessen Sulfosäuren als Ausgangsmaterial für α-Naphtylaminäther und dessen Sulfosäuren. Vergl. darüber S. 595.

Um eine glatte Nitrirung von Naphtylamin zu ermöglichen, ist es in den meisten Fällen nothwendig, die Amidogruppe während der Reaction zu schützen, entweder, indem man sie zuvor acetylirt etc., oder indem man die Nitrirung bei Gegenwart von viel überschüssiger Schwefelsäure vornimmt. In beiden Fällen werden, was die Stellung der eintretenden Nitrogruppe betrifft, nicht immer die gleichen Resultate erhalten. So liefert α-Acetnaphtalid vorwiegend 4- und 2-Nitronaphtylamin, α-Naphtylamin in concentrirter Schwefelsäure nitrirt dagegen 5- und 8-Nitronaphtylamin neben wenig 4. Aus β-Acetnaphtalid entsteht vorwiegend 1-Nitro-, beim Nitriren in concentrirter Schwefelsäure dagegen 5- und 8-Nitro-β-naphtylamin. Beim Nitriren von Naphtylamin- resp. Acetnaphtalidsulfosäure wirkt ausserdem noch die Sulfogruppe orientirend; das Ergebniss ist hierbei nicht mit Sicherheit vorauszusehen.

2-Nitro-α-naphtylamin. Bildet sich in Form seiner Acetverbindung, Schmelzpunkt 199°, neben der 4-Paraverbindung bei zweitägiger Einwirkung von 0,45 Salpetersäure + 0,4 Eisessig auf 1 Thl. Acetnaphtalid in 6 Thln. Eisessig in der Kälte. Es scheidet sich zuerst eine durch Lösungsmittel schwer trennbare Doppelverbindung von 2 und 4 (Schmelzpunkt 171°), dann reine Paraverbindung aus. Zur Trennung beider empfehlen Lellmann und Rémy (Ber. **19**, 797; **20**, 892), 10 Thle. der Doppelverbindung in 150 Thln. Alkohol mit 1,5 KOH in 10 Thln. Wasser zwei Stunden zu kochen, wodurch nur das 4-Derivat verseift wird, mit Wasser zu fällen und letzteres aus dem Niederschlage mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure (100 ccm Alkohol, 100 ccm Wasser, 10 bis 20 ccm concentrirte Schwefelsäure) bei 60 bis 70° zu extrahiren. 2-Nitroacetnaphtalid bleibt ungelöst. Auch die Unempfindlichkeit desselben gegen salpetrige Säure in alkoholischer Lösung, woraus 4-Nitronaphtylamin als Diazosalz (?) ausfällt, lässt sich zur Trennung benutzen.

Bei obigem Verfahren überwiegt die Paraverbindung; noch mehr, wenn man (technisch) kalt mit Salpeterschwefelsäure nitrirt. Fast ausschliesslich entsteht dieselbe beim Nitriren von Naphtyloxaminsäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 58227, S. 207.

2-1-Nitronaphtylamin, durch Verseifen der Acetverbindung mit alkoholischer Salzsäure erhalten, bildet rothgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 144°, beim Kochen mit Natronlauge wird 2-1-Nitro-α-naphtol gebildet, die Diazoverbindung ist sehr leicht zersetzlich (Ber. **27**, 2211). Ohne technische Verwendung.

4-Nitro-α-naphtylamin. Darstellung siehe oben, sowie D. R.-P. Nr. 58227, S. 207 (und Liebermann, Ann. **183**, 232). Dünne, orange-

farbene Nadeln vom Schmelzpunkt 191°; sehr schwache Base, krystallisirt aus verdünnten Säuren beim Erkalten unverändert aus. Die Diazoverbindung ist in Wasser löslich. Das Acetylderivat schmilzt bei 190°. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Natron entsteht 1-4-Nitronaphtol.

5- und 8-Nitronaphtylamin bilden sich gleichzeitig neben wenig 4-Nitronaphtylamin bei kaltem Nitriren von α-Naphtylamin in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure, man giesst nach 12 stündigem Stehen auf Eis. 1-5-Nitronaphtylaminsulfat scheidet sich aus, während 1-8-Nitronaphtylamin in Lösung bleibt und daraus durch Soda abgeschieden wird.

1-5-Nitronaphtylamin, das sich auch durch Einleiten von 3 Mol. Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von 1-5-Dinitronaphtalin gewinnen lässt (Beilstein und Kuhlberg, Ann. **169**, 87), krystallisirt aus Wasser in rothen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 118 bis 119°, das Sulfat (lange glänzende Nadeln) ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

1-8-Nitronaphtylamin schmilzt bei 96 bis 97°. Sein Acetylderivat bei 187 bis 188° (Meldola und Streatfield, Journ. chem. Soc. **63**, 1055). Ohne technische Verwendung.

Behandelt man Acetnaphtalid in Eisessiglösung mit zwei Molecülen Salpetersäure, spec. Gew. 1,5, zweckmässig, indem man nach Zugabe von einem Molecül in der Kälte 12 Stunden stehen lässt, dann bis zur Lösung erwärmt und das zweite Molecül zugiebt (Meldola, Ber. **19**, 2683), so entsteht 2-4-Dinitroacetnaphtalid, Schmelzpunkt 250°; das durch einstündiges Erhitzen mit der sechsfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) leicht zu 2-4-Dinitronaphtylamin verseift wird. Citronengelbe Nadeln, Schmelzpunkt 237°. Natronlauge spaltet es bereits in der Kälte in 2-4-Dinitronaphtol und NH_3. Die Diazoverbindung ist äusserst unbeständig.

4-Nitro-α-naphtylamin-6- und 7-monosulfosäure bilden sich beim Nitriren von α-Acetnaphtalid-6- und 7-monosulfosäure, nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 74177, S. 314. Ob andere Resultate erhalten werden, wenn man statt der Acetderivate die freien Säuren in concentrirter Schwefelsäure nitrirt (D. R.-P. Nr. 73502, S. 307), ist aus den Angaben nicht ersichtlich.

5-Nitro-α-naphtylamin-2-monosulfosäure, durch Nitriren von α-Naphtylamin-2-monosulfosäure erhalten. Vergl. D. R.-P. Nr. 70890, S. 282.

5-Nitro-α-naphtylamin-4-monosulfosäure. Ihr Acetylderivat erhielten Nietzki und Zübelen (Ber. **22**, 451) durch Nitriren von acetnaphtionsaurem Natron in 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Mol. Salpeter-Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge tritt Verseifung, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Spaltung in 1-5-Nitronaphtylamin ein. Ohne technische Verwendung.

1-Nitro-β-naphtylamin. Sein Acetylderivat (lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 123°) bildet sich vorwiegend beim Nitriren von β-Acetnaphtalid in Eisessig mit der berechneten Menge Salpetersäure, spec. Gew. 1,4, bei gewöhnlicher Temperatur. Die von Liebermann und Jacobson (Ann. **211**, 45) angegebene Concentration 1,5 ist zu hoch. Durch kurzes Kochen in alkoholischem Kali (zu langes spaltet es in Nitronaphtol) wird es zu Nitro-β-naphtylamin verseift, das sich auch durch Erhitzen von Nitro-β-naphtoläther mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170° (Wittkampf, Ber. **17**, 395) erhalten lässt. Orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis 127°.

5- und 8-Nitro-β-naphtylamin bilden sich gleichzeitig beim Eintragen von β-Naphtylaminnitrat in abgekühlte Schwefelsäure. Vergl. darüber D. R.-P. Nr. 57491, S. 200 (Friedländer und Szymanski, Ber. **25**, 2076).

6-Nitro-β-naphtylamin-8-monosulfosäure bildet sich beim Nitriren von β-Naphtylamin-8-monosulfosäure in concentrirter Schwefelsäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 57023, S. 53. Ohne technische Verwendung. Eine isomere Nitro-β-naphtylamin-6-monosulfosäure von unbekannter Stellung der Nitrogruppe bildet sich bei der gleichen Behandlung von β-Naphtylamin-6-monosulfosäure. Sie ist schwach gelb, in kaltem und heissem Wasser schwer löslich; ihr Natronsalz krystallisirt in rothen Nadeln und lässt sich aus wässeriger Lösung durch Kochsalz aussalzen. Die Säure ist sowohl diazotirbar, wie mit Diazoverbindungen combinirbar (Patentanmeldung C. 4019 vom 24. Februar 1892, L. Cassella & Co.).

1-8-Chlornaphtol-3-6-disulfosäure. Ist bisher das einzige Chlornaphtalinderivat, welches als solches in der Farbenfabrikation (zur Darstellung einiger Baumwollazofarbstoffe) Verwendung findet. Vergl. D. R.-P. Nr. 79055, S. 394.

Naphtoësäurederivate.

Von Naphtalinderivaten, welche neben anderen Substituenten die Carboxylgruppe enthalten, kommen vorläufig für die Farbenfabrikation nur die verhältnissmässig leicht zugänglichen, aus den Naphtolen mittelst der Kolbe-Schmitt'schen Reaction darstellbaren o-Oxynaphtoësäuren und deren Sulfo- und Oxyderivate in Betracht. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass auch isomere Säuren, die man aus den entsprechenden Nitrilen erhalten, Verwendung finden.

Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe verringert die Löslichkeit der betreffenden Verbindung, wie ihrer Farbstoffderivate. Ihre Orthostellung zur Hydroxylgruppe verleiht den Derivaten beizenziehende Eigenschaften.

α-Naphtoësäure. Als Ausgangsmaterial dieser technisch bisher nicht verwertheten Säure dient ihr Nitril, das sich im Kleinen glatt aus

α-Diazonaphtalinchlorid und Cyankupfer, technisch durch trockene Destillation von α-naphtalinsulfosaurem Natron (3 Thle.) mit entwässertem Blutlaugensalz (2 Thle.) darstellen lässt (Merz und Mühlhäuser, Ber. 3, 709; Bamberger und Philip, Ber. 20, 241). Breite Nadeln, Schmelzpunkt 33,5°, Siedepunkt 297°, mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Verseifung erfolgt durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° (Schwefelsäure 4 : 1 wirkt bei 140° partiell sulfurirend) oder mit 0,6 Thln. Aetznatron + 5 Thln. Alkohol bei 160°. Das Amid (Schmelzpunkt 202°) bildet sich glatt bei Einwirkung von NH_2COCl und $AlCl_3$ auf Naphtalin in Schwefelkohlenstoff in der Kälte (Gattermann, Ann. 244, 56).

Die Säure bildet auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 160°. Bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure wirkt die Carboxylgruppe in ähnlicher Weise orientirend auf den Eintritt der Sulfo- oder Nitrogruppen, wie die Sulfogruppe in der α-Naphtalinmonosulfosäure. Beim Lösen in schwach rauchender Säure und Erwärmen auf 60 bis 70° bilden sich drei Monosulfosäuren, die durch ihre Baryumsalze getrennt werden können: vorwiegend α-Naphtoësäure-5(?)-sulfosäure neben zwei anderen β-Sulfosäuren (Stumpf, Ann. 188, 1).

Die Nitrirung der Naphtoësäure wurde von Ekstrand (Journ. pr. Chem. 38, 139, 241) mittelst concentrirter Salpetersäure in der Wärme ausgeführt, wobei ein grosser Theil durch Oxydation verloren geht. Die Nitrogruppe tritt hierbei vorwiegend in die Stellungen 5 und 8, bei weiterer Einwirkung entstehen unter anderen 4-5- und 5-8-Dinitrosäuren. (Aehnliche Resultate liefert die Nitrirung von Naphtoësäureamid und α-Naphtylcyanid [Gräff, Ber. 14, 1065; 16, 2246].) Daneben entstehen Nitro- und Dinitronaphtaline.

Bei der Reduction gehen die 8-Nitronaphtoëderivate sehr leicht unter Wasserabspaltung in die inneren Anhydride (Naphtostyril, $C_{10}H_6{<}^{NH}_{CO}{>}$, Ekstrand, l. c.) über. 5-Amidonaphtoësäure wurde auch durch Verseifung ihres aus α-Naphtylamin-5-sulfosäure und Cyankalium darstellbaren Nitrils erhalten, vergl. D. R.-P. Nr. 92995, S. 671. 4-Amidonaphtoësäure aus 4-Nitronaphtonitril dargestellt (Friedländer und Weisberg, Ber. 28, 1842), spaltet ausserordentlich leicht Kohlensäure ab. Etwas beständiger ist 4-Dimethylamidonaphtoësäure (aus Dimethyl-α-naphtylamin und Chlorkohlenoxyd, Schmelzpunkt 163 bis 165°, Friedländer und Welmans, Ber. 21, 3126), die jedoch mit Diazoverbindungen ebenfalls nur Azoderivate des Dimethyl-α-naphtylamins liefert.

β-Naphtoësäure (Isonaphtoësäure). Darstellung aus β-Naphtalinsulfosäure oder β-Naphtylcyanid (Schmelzpunkt 66,5°, Siedepunkt 304 bis 305°), wie bei der α-Verbindung. Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn) vom Schmelzpunkt 182°. Sehr schwer löslich in kaltem,

wenig in heissem Wasser. Salze und Derivate sind fast durchgängig schwerer löslich als die der α-Säure. Beim Nitriren entstehen auch hier neben anderen Säuren sowohl aus Naphtoësäure wie aus β-Naphtonitril (Ekstrand, Journ. pr. Chem. 42, 280; Gräff l. c.) 5-Nitro-β-naphtoësäure, Schmelzpunkt 293° und 8-Nitro-β-naphtoësäure, Schmelzpunkt 288°, durch deren Reduction die entsprechenden Amidosäuren, deren Stellung durch die Angaben des nachstehenden D. R.-P. Nr. 92995 bestimmt werden konnte. Eine 3-Amido-2-naphtoësäure erhielten Möhlau und Robertson (Patentanmeldung M. 10390 vom 2. Januar 1894 — versagt) durch Erhitzen der 3-Oxy-2-naphtoësäure mit concentrirtem Ammoniak auf 260 bis 280°. Dieselbe zeigt im Gegensatz zu allen anderen Amidonaphtoësäuren eine ausgesprochen gelbe Farbe, bildet gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 211 bis 212°, die sich nicht in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser, in Alkohol und Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen und sich sowohl mit Säuren wie mit Basen verbinden; die Diazoverbindung ist leicht löslich (Möhlau, Ber. 26, 3067). Ihr Phenylderivat bildet sich neben Phenylamidonaphtoëanilid (unlöslich in Soda) bei achtstündigem Kochen von 2-3-Oxynaphtoësäure mit überschüssigem Anilin. Goldgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 235 bis 237°. Beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht Phenonaphtacridon (Schöpff, Ber. 25, 2741; 26, 2595).

Hinsichtlich Darstellung und Eigenschaften einiger weiterer Amidonaphtoësäuren vergl. das nachstehende D. R.-P. Nr. 92995.

Nr. 92995. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtonitrilen und Amidonaphtoësäuren.

Leopold Cassella und Co. in Frankfurt a. M.

Vom 13. December 1896 ab.

Unterwirft man die Salze der Naphtylaminsulfosäuren der Destillation mit Cyankalium, so zeigen sie je nach ihrer Constitution ein verschiedenes Verhalten. Die am leichtesten zugängliche Naphthionsäure z. B. zersetzt sich unter Abspaltung von α-Naphtylamin, die Brönner'sche β-Naphtylaminsulfosäure verhält sich analog, andere Säuren zersetzen sich in complicirterer Weise, wie z. B. die $\alpha_1\beta_1$- und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure. Bei einigen Säuren aber zeigte sich die überraschende Erscheinung, dass in reichlicher Menge ein Destillat erhalten wurde, welches, wie die nähere Untersuchung ergab, aus den entsprechenden, bisher unbekannten Amidonaphtonitrilen bestand. Diese sind nicht nur unmittelbar von Werth als Ausgangsmaterial für Farbstoffe, z. B. Azofarbstoffe, sondern liefern auch bei der Verseifung Amidonaphtoësäuren, die ihrerseits wiederum zu Farbstoffsynthesen vortheilhafte Verwendung finden. Auf diesem Wege wurden die $\alpha_1\alpha_3$-, $\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$- und $\beta_1\beta_4$-Derivate erhalten.

Amidonaphtonitrile.

Die Darstellung erfolgt am besten in der Weise, dass 1 Thl. naphtylaminsulfosaures Natron mit 1,2 Thln. fein gepulvertem Cyankali oder Ferrocyankali sorgfältig gemischt und aus einer eisernen Retorte destillirt wird. Hierbei gehen die Nitrile als gelb gefärbte, leicht erstarrende Oele über. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden die Körper leicht vollständig rein erhalten. Die Eigenschaften der verschiedenen Isomeren sind nachstehend zusammengestellt.

$\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtonitril. Röthlich braune, lange Nadeln. Fast unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol oder Benzol. Schmelzpunkt 139° C. — Die Salze und die Diazoverbindung sind in Wasser leicht löslich.

$\alpha_1 \beta_3$-Amidonaphtonitril. Feine gelbe Nadeln. Leicht löslich in Aether, in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Schmelzpunkt 142° C. — Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und kann daraus in farblosen, flachen Nadeln erhalten werden; das Sulfat ist etwas schwerer löslich. Es krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln. Die Diazoverbindung ist in Wasser sehr leicht löslich.

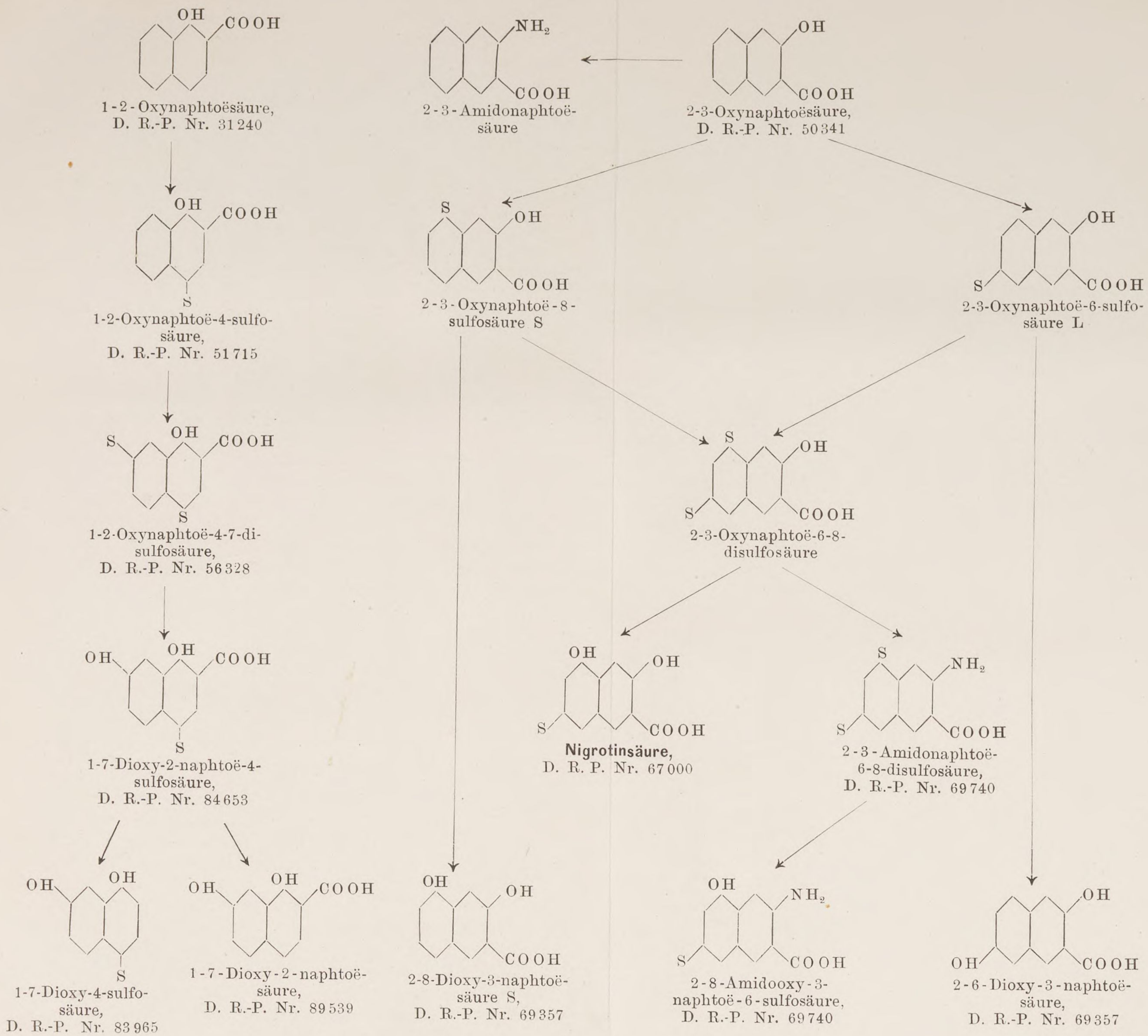
$\alpha_1 \beta_4$-Amidonaphtonitril. Grünlich gelbe Blättchen. In Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether und Benzol leicht löslich. Schmelzpunkt 133° C. — Salze und Diazoverbindung sind in Wasser leicht löslich.

$\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtonitril. Gelbe Blättchen; ziemlich schwer löslich in Aether, etwas leichter in kochendem Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt 186° C. — Das Chlorhydrat bildet farblose Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen.

Amidonaphtoësäuren.

Die Ueberführung der Nitrile in die entsprechenden Carbonsäuren geschieht am besten durch Kochen mit ca. 10 Thln. einer 66 proc. verdünnten Schwefelsäure. Gegen Ende der Operation beginnt bei Anwendung der $\alpha_1 \alpha_3$-, der $\alpha_1 \beta_3$- und $\beta_1 \beta_3$-Verbindung die Ausscheidung des schwer löslichen Sulfats der Amidonaphtoësäuren, die durch Verdünnen und Abkühlen vervollständigt wird. — Durch Auflösen in Soda und Fällen mit Essigsäure werden daraus die freien Carbonsäuren dargestellt. Bei Darstellung der $\alpha_1 \beta_4$-Verbindung, deren Sulfat leicht löslich ist, versetzt man nach der Umsetzung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und fällt, nachdem von einer geringen Verunreinigung abfiltrirt ist, mit Essigsäure die Amidonaphtoësäure aus. — Von Ekstrand sind durch Nitrirung und Reduction der Naphtoësäuren bereits Amidonaphtoësäuren erhalten worden. Diese erwiesen sich mit einigen der so dargestellten Säuren als identisch, so dass nunmehr auch ihre Constitution mit Sicherheit ermittelt ist. Die Eigenschaften der erhaltenen Säuren sind folgende:

Oxynaphtoësäurederivate.



$\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtoësäure. Schwach gelb gefärbte Nadeln. Schmelzpunkt 210° C. — Identisch mit der γ-Säure von Ekstrand (Journ. pr. Chem. 38, 244). Das Chlorhydrat ist in Wasser ziemlich schwer löslich, es krystallisirt in farblosen Nadeln. Das Sulfat ist sehr schwer löslich.

$\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtoësäure. Gelbliche, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 228° C. — Identisch mit der von Ekstrand im Journ. pr. Chem. 42, 280 beschriebenen, aus Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 293° C. erhaltenen Säure. — Die Acetylverbindung zeigt den Schmelzpunkt 290° C. Die Säure ist unlöslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser, in heissem Alkohol mässig löslich.

$\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtoësäure. Grünlich gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 220° C., übereinstimmend mit der aus Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 288° C. von Ekstrand erhaltenen Säure (Journ. pr. Chem. 42, 295). Die Acetylverbindung bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 258° C. — Die Salze der Säure sind ziemlich leicht löslich.

$\beta_1\beta_4$-Amidonaphtoësäure. Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 240° C. — Das Chlorhydrat bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche farblose Nadeln. Das Sulfat ist schwer löslich. Das Natronsalz krystallisirt in glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtonitrilen durch Erhitzen der $\alpha_1\alpha_3$-, $\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$-, $\beta_1\beta_4$-naphtylaminsulfosauren Salze mit Cyankali oder Ferrocyankali.
2. Die Darstellung von Amidonaphtoësäuren durch Verseifung der nach dem Anspruch 1 geschützten Verfahren hergestellten $\alpha_1\alpha_3$-$\alpha_1\beta_3$-, $\alpha_1\beta_4$-, $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtonitrile.

Technisch wichtiger sind die Oxyderivate der α- und β-Naphtoësäure, welche sich verhältnissmässig glatt nach der Kolbe-Schmitt-schen Reaction aus Naphtolen (und Dioxynaphtalinen) darstellen lassen; sie kommen theils als solche zur Verwendung (namentlich die α-Oxy-2-naphtoësäure und die β-Oxy-3-naphtoësäure), theils in Form ihrer Sulfoderivate, aus denen sich dann weiter mittelst der Natronschmelze Dioxynaphtoë(sulfo)säuren ableiten lassen. Die technisch interessanten Derivate sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

1-Oxy-2-naphtoësäure. Die der Salicylsäure entsprechende α-Oxynaphtoësäure wurde zuerst von Eller (Ann. 152, 277; Schäffer, Ann. 152, 291) durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf α-Naphtol dargestellt. Bequemer erhält man sie nach den Angaben der nachstehenden D. R.-P. Nr. 31 240, 38 052 (Schmitt und Burckhard, Ber. 20, 2699), sie bildet farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 185 bis 186°, kaum löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heissem,

leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie sehr langsam in Naphtol und Kohlensäure. Das Kaliumsalz krystallisirt aus Wasser (schwer löslich) in sternförmig gruppirten Nadeln, das Natriumsalz (+ $3 H_2O$) in perlmutterglänzenden Blättchen. Calcium- und Baryumsalze (lange Nadeln) sind in Wasser sehr schwer löslich. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure intensiv blau. Die Säure combinirt unzersetzt mit Diazoverbindungen zu Beizen ziehenden Paraazofarbstoffen, verliert dagegen bei der Einwirkung von salpetriger oder Salpetersäure unter glatter Bildung von 4-Nitroso- resp. 2-4-Dinitronaphtol Kohlensäure (Nietzki und Guitermann, Ber. **20**, 1275).

Die isomere α-Oxy-8-naphtoësäure, Schmelzpunkt 169°, welche Ekstrand (Journ. pr. Chem. **38**, 278; Ber. **19**, 1138) aus der entsprechenden 1-8-Amidonaphtoësäure erhielt, sowie zwei α-Naphtolcarbonsäuren, Schmelzpunkt ca. 212° und 234 bis 237°, die (von Stumpf, Ann. **188**, 1) durch Verschmelzen von Naphtoësulfosäuren dargestellt wurden, sind vorläufig ohne technische Bedeutung. Von technischem Interesse sind die Sulfoderivate der 1-Oxy-2-naphtoësäure.

Die Oxynaphtoë-4-monosulfosäure bildet sich beim Sulfuriren nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 71715, S. 175. Näher charakterisirt wurde die Säure von König (Ber. **22**, 787; **23**, 806). Sie krystallisirt mit $5 H_2O$ in schimmernden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nädelchen. Das saure Natriumsalz, aus der Säure und überschüssiger Kochsalzlösung erhalten, krystallisirt in leicht löslichen, seideglänzenden Nadeln, das neutrale, in Lösung blau fluorescirende, in glasglänzenden, verwitternden Nadeln; die Baryumsalze sind schwer löslich, bei vorsichtiger Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die eisessigsaure Lösung entsteht 4-Nitrooxynaphtoësäure, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure dagegen 2-4-Dinitro-α-naphtol. Beim Combiniren mit Diazoverbindungen verdrängt der Diazorest glatt die Carboxylgruppe unter Bildung von Azofarbstoffen der α-Naphtol-4-sulfosäure. Bei weiterem Sulfuriren der Monosulfosäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 56328, S. 193, bildet sich fast ausschliesslich neben sehr kleinen Mengen 4-6-Disulfosäure.

1-Oxy-2-naphtoë-4-7-disulfosäure (König, Ber. **22**, 788; Friedländer und Zinberg, Ber. **29**, 40). Ihr leicht aussalzbares saures Natriumsalz krystallisirt ($6 H_2O$) in dicken Tafeln. Alkalische Lösungen fluoresciren stark blauviolett, die schwach saure Lösung wird durch Eisenchlorid violettblau gefärbt. Die Azoderivate der Säure sind identisch mit denen der α-Naphtol-4-7-disulfosäure, welche aus ihr bei längerem Kochen mit 3 proc. Schwefelsäure entsteht, bei schnellem Erhitzen mit nur mässig verdünnter Schwefelsäure auf 140° wird dagegen die Sulfogruppe 4 abgespalten unter Bildung der in verdünnter Schwefelsäure schwer löslichen 1-Oxy-2-naphtoë-7-monosulfosäure, deren leicht aussalzbare Salze sich aus heisser Lösung in charakteristischer gelatinöser Form abscheiden (Friedländer und Taussig, Ber. **30**, 1456). Beim

Verschmelzen bei 220 bis 240° entsteht 1-7-Dioxy-2-naphtoë-4-monosulfosäure.

2-Oxy-1-naphtoësäure bildet sich wie die vorstehende Säure aus α-Naphtolnatrium und Kohlensäure bei ca. 130°. Vergl. D. R.-P. Nr. 31240, 38052. Feine verfilzte Nadeln, welche bei raschem Erhitzen bei 156 bis 157° unter Zersetzung schmelzen, bei langsamem Erhitzen jedoch schon bei 124 bis 128° Kohlensäure entwickeln. Diese leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe, die quantitativ nicht nur bei längerem Kochen der Säure in Wasser, sondern auch bei Einwirkung von salpetriger Säure und Diazoverbindungen unter Bildung der entsprechenden β-Naphtolderivate erfolgt, verhindert die technische Verwendung der Säure. Eisenchlorid färbt die Lösung schwarzviolett. Beim Sulfuriren nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 53343 entsteht eine Monosulfosäure, deren Azoderivate mit der der β-Naphtol-6-monosulfosäure identisch sind.

2-Oxy-3-naphtoësäure. Diese mit der vorstehenden isomere β-Naphtolcarbonsäure entsteht (in nicht quantitativer Ausbeute) bei der Einwirkung von Kohlensäure auf β-Naphtolnatrium bei höherer Temperatur (ca. 200°) nach den Angaben der D. R.-P. Nr. 50341 (Schmitt und Burckhard, Ber. **20**, 2702). Die Säure krystallisirt aus Wasser (schwer löslich) in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 216°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die für ein Naphtalinderivat auffallende gelbe Farbe, die leichte Aetherificirbarkeit durch Alkohol und Salzsäure, die Fähigkeit, mit Phenylhydrazin zu reagiren (Schöpff, Ber. **29**, 266), veranlassten Möhlau, die Säure als ein Ketodihydronaphtalinderivat aufzufassen (Ber. **28**, 3100). Von der isomeren 2-1-Oxynaphtoësäure unterscheidet sie sich vor allem durch die Festigkeit ihrer Carboxylgruppen. Bei der Combination mit Diazoverbindungen entstehen in normaler Weise beizenziehende Azocarbonsäurefarbstoffe, desgleichen eine α-Nitrosoverbindung bei der Einwirkung von salpetriger Säure, welche bei der Reduction α-Amido-2-3-oxynaphtoësäure liefern (vergl. D. R.-P. Nr. 77998, S. 374). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure findet nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 69357 zunächst die Bildung von

2-3-Oxynaphtoë-6- und 8-monosulfosäuren statt, welche durch ihre Kalksalze von einander getrennt werden können (Schmid, Ber. **26**, 1115; Hirsch, Ber. **26**, 1177).

Beim Verschmelzen der isolirten Säuren S und L entstehen die entsprechenden Dioxynaphtoësäuren, bei weiterem Sulfuriren entsteht aus beiden Säuren 2-3-Oxynaphtoë-6-8-disulfosäure, D. R.-P. Nr. 67000, S. 233, welche beim Verschmelzen die sogenannte Nigrotinsäure, beim Erhitzen mit Ammoniak (vergl. D. R.-P. Nr. 69740, S. 264) 2-3-Amidonaphtoë-6-8-disulfosäure liefert. Eine isomere, nicht näher untersuchte 2-3-Oxynaphtoëdisulfosäure entsteht neben der obigen nach Schmid, Ber. **26**, 1120.

1-2-Dioxynaphtalin-3-carbonsäure (vergl. D. R.-P. Nr. 77 989, Möhlau, Ber. **26**, 3066). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid im Gegensatz zur wässerigen erst grün gefärbt, dann geröthet.

2-6-Dioxy-3-naphtoësäure L } entstehen nach den Angaben
2-8-Dioxy-3-naphtoësäure S } des D. R.-P. Nr. 69 357, S. 255
durch Verschmelzen der entsprechenden Oxynaphtoësulfosäuren.

2-7-Dioxy-3(?)-naphtoësäure lässt sich nach der Kolbe-Schmitt'schen Reaction aus 2-7-Dioxynaphtalin nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 55414 darstellen (Schmid, Ber. **26**, 1117). Gelblich weisse verfilzte Nädelchen, welche unter vorhergehender Bräunung bei 254 bis 256° schmelzen.

1-7- und 1-8-Dioxynaphtoësäuren von unbekannter Stellung der Carboxylgruppe, aus den entsprechenden Dioxynaphtalinen dargestellt, sind im D. R.-P. Nr. 55414 beschrieben.

1-7-Dioxy-2-naphtoësäure entsteht durch Hydrolyse der 1-7-Dioxynaphtoë-4-sulfosäure nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 89 539, S. 478. Friedländer (Ber. **29**, 39) und Zinberg erhielten die Säure durch kurzes Erhitzen der Sulfosäure mit 50 proc. Schwefelsäure auf 140°. Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck, einfacher beim Kochen mit Anilin wird 1-7-Dioxynaphtalin gebildet. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau; die leicht löslichen Alkalisalze zeigen in Lösung schwach blaue Fluorescenz, das Baryumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln (+ 4 H_2O).

Wichtiger als obige Dioxynaphtoësäuren sind zwei Dioxynaphtoësulfosäuren, welche durch Verschmelzen von Oxynaphtoëdisulfosäuren gewonnen werden können.

2-8-Dioxy-3-naphtoë-6-sulfosäure, Nigrotinsäure; hinsichtlich Darstellung aus 2-3-Oxynaphtoë-6-8-disulfosäure und Eigenschaften, vergl. D. R.-P. Nr. 67 000, S. 233 (Schmid, Ber. **26**, 1119). Aus der isomeren 2-3-Oxynaphtoëdisulfosäure entsteht eine nicht näher beschriebene isomere Dioxynaphtoëmonosulfosäure, welche schwerer lösliche Salze liefert und mit Diazoverbindungen schwieriger combinirt als Nigrotinsäure (D. R.-P. Nr. 71 202). Letztere findet Verwendung zur Darstellung grau, blau bis schwarz färbender Baumwollazofarbstoffe.

Die entsprechende 2-Amido-8-oxy-3-naphtoë-6-sulfosäure, deren Diazoverbindung beim Kochen in Nigrotinsäure übergeht, ist im D. R.-P. Nr. 69 740, S. 264, beschrieben.

1-7-Dioxy-2-naphtoë-4-sulfosäure entsteht nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 84 653, S. 460, durch Verschmelzen von 1-2-Oxynaphtoë-4-7-disulfosäure bei 180 bis 200°, besser bei 210 bis 230°. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren wird vorzugsweise die Sulfogruppe, beim Erhitzen mit Alkalien unter Druck die Carboxylgruppe abgespalten. Vergl. D. R.-P. Nr. 81 938, S. 439; Nr. 83 965, S. 451. Die Säure findet Verwendung zur Darstellung blauer Baumwollazofarbstoffe.

Nr. 31240. Cl. 12. Verfahren zur Darstellung von Carbonaphtolsäure (Oxynaphtoësäuren).

Dr. Rudolf Schmitt in Dresden.

Vom 19. September 1884.

Nach dem im Patent Nr. 29939 beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure lassen sich auch die Carbonaphtolsäuren (Oxynaphtoësäuren) gewinnen. Die Darstellungsmethoden für diese Säuren sind folgende:

1. Behandelt man die trockenen Alkalisalze des α- oder β-Naphtols mit trockener Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, so lange noch Absorption eintritt, so bilden sich hierbei die Alkalisalze des sauren kohlensauren α- bezw. β-Naphtolesters. Zur Exemplification sei hier die Bildung des Natriumsalzes durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{10}H_7ONa + CO_2 = C_{10}H_7O.CO.ONa.$$

Werden diese Salze auf 120 bis 140° C. in einem luftdicht geschlossenen Digestor einige Stunden erhitzt, so setzen sich dieselben molecular in die einfachen Alkalisalze der α- und β-Carbonaphtolsäure um. Als Beispiel dieses Processes sei die Gleichung angeführt, nach welcher sich die Umlagerung des Natriumnaphtylcarbonats in das betreffende carbonaphtolsaure Natrium vollzieht:

$$C_{10}H_7O.CO.ONa = C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} OH \\ CO.ONa \end{Bmatrix}.$$

Beim Oeffnen des Gefässes ist kein Ueberdruck vorhanden; die absolut trockenen, staubförmigen Salze werden in Wasser gelöst, die freien Säuren durch Mineralsäure gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

2. Die Alkalisalze des α- und β-Naphtols werden in einen Autoclaven gefüllt und hierauf so lange trockene Kohlensäure eingepumpt, als zur Bildung des Alkalinaphtylcarbonats nöthig ist. Der Autoclav wird dann geschlossen, während die Kohlensäure noch nicht vollständig absorbirt und noch Ueberdruck vorhanden ist. Hierauf lässt man die Masse einige Stunden unter mehrmaligem Umrühren stehen, um die vollständige Umwandlung der Naphtolsalze in naphtylkohlensaure Salze zu ermöglichen. Man erhitzt dann den Autoclaven auf 120 bis 140° C., um die Umsetzung in das einfache α- bezw. β-carbonaphtolsaure Salz zu bewirken.

3. Trockene Alkalinaphtolsalze werden in einen Autoclaven gefüllt und so viel feste Kohlensäure eingeschüttet, als zur Bildung der naphtylkohlensauren Alkalisalze nöthig ist. Hierauf wird der Apparat schnell geschlossen und weiter wie bei 2 verfahren.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung der naphtylkohlensauren Alkalisalze durch Einwirkung von trockener Kohlensäure bei

gewöhnlicher Temperatur ohne Druck oder von Druck und Abkühlung auf die Naphtolalkalisalze und Ueberführung dieser trockenen naphtylkohlensauren Alkalisalze durch Erhitzen in luftdicht schliessenden Apparaten auf 120 bis 140° C. in α- bezw. β-carbonaphtolsaure Alkalisalze.

Nr. 38052. Cl. 12. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Carbonaphtolsäuren (Oxynaphtoësäuren).

Dr. Fr. v. Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden.

Zusatzpatent zu Nr. 31240. Vom 8. Juli 1886.

Nach dem im Hauptpatent angegebenen Verfahren werden die Carbonaphtolsäuren (Oxynaphtoësäuren) in der Weise dargestellt, dass man zunächst durch Einleiten von trockener Kohlensäure auf die Alkalisalze des α- oder β-Naphtols bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalisalze der sauren kohlensauren Naphtoläther darstellt und diese dann in einem geschlossenen Apparat bei einer Temperatur von 120 bis 140° C. in die einfachen Alkalisalze der α- und β-Carbonaphtolsäure überführt.

Neuere Versuche haben nun ergeben, dass man die ganze Operation insofern vereinfachen kann, dass man den in zwei Phasen verlaufenden Process dadurch in einen zusammenlegt, dass man die Kohlensäure nicht bei gewöhnlicher Temperatur auf die Alkalisalze des α- oder β-Naphtols einwirken lässt, sondern unter Anwendung von Druck bei einer Temperatur von 120 bis 145° C., wobei die jedenfalls zunächst entstehenden naphtylkohlensauren Alkalisalze sofort in die entsprechenden neutralen carbonaphtolsauren Salze umgesetzt werden.

Patentanspruch: Das Verfahren, an Stelle der im Anspruche des Hauptpatents Nr. 31240 angegebenen Arbeitsweise, die Kohlensäure auf die Alkalisalze des α- oder β-Naphtols unter Anwendung von Druck bei einer Temperatur von 120 bis 145° C. einwirken zu lassen, zur Darstellung der carbonaphtolsauren Alkalisalze.

Nr. 50341. Cl. 12. Neuerung an dem durch die Patente Nr. 31240 und 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolcarbonsäure.

Dr. Fr. v. Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden.

Vom 1. Juni 1889 ab.

Die β-Naphtolcarbonsäure, deren Darstellung durch das Patent Nr. 31240 und Zusatzpatent Nr. 38052 gesichert ist, entsteht, wenn man auf die Alkalisalze des β-Naphtols unter Druck und bei 120 bis 145° C. Kohlensäure wirken lässt. Diese sehr unbeständige Säure zer-

fällt sehr leicht wieder in Kohlensäure und β-Naphtol; sie schmilzt bei 157° C. Steigert man aber die Temperatur bei der Operation auf 200 bis 250° C., so entsteht eine zweite sehr beständige β-Naphtolcarbonsäure, die gelb gefärbt ist, deren Schmelzpunkt bei 216° C. liegt und welche ihrer grösseren Beständigkeit wegen eine Verwendung in der Farbindustrie gestattet.

Man kann natürlich zu dieser gelben β-Naphtolcarbonsäure auch gelangen, wenn man die Alkalisalze des sauren β-Naphtolkohlensäureesters darstellt und diese hierauf in einem Digestor in einer Kohlensäureatmosphäre auf 200 bis 250° erhitzt.

Patentanspruch: Die Abänderung der in den Patenten Nr. 31240 und 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von β-Naphtolcarbonsäure dadurch, dass mittelst Kohlensäure auf die Alkalisalze des β-Naphtols unter Druck und bei einer Temperatur von 200 bis 250° C. zur Darstellung einer sehr beständigen β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° C. eingewirkt wird.

Verfahren zur Darstellung von Dioxynaphtalincarbonsäuren nach Maassgabe der Patente Nr. 31240 und 38052.

Firma Dr. Fr. v. Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden.

Vom 17. Mai 1890 ab.

Dioxynaphtalincarbonsäuren sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Nach vorliegender Erfindung werden dieselben aus den Mononatriumsalzen von 1-8-Dioxynaphtalin und von Dioxynaphtalin aus β-Naphtol-α-monosulfosäure, der sogenannten Croceïnsäure (A. Emmert, Ann. **241**, 371) auf drei verschiedene Weisen hergestellt:

1. Die betreffenden Salze werden in der Kälte bei gewöhnlichem oder besser erhöhtem Druck mit Kohlensäure gesättigt und hierauf im geschlossenen Gefäss über 100°, am besten auf 140°, erhitzt.

2. Ueber oder durch die betreffenden Salze wird bei 120 bis 200° ein Kohlensäurestrom von annähernd Atmosphärendruck gelassen.

3. Die betreffenden Salze werden im geschlossenen Gefäss bei 100 bis 200°, am besten 140°, mit Kohlensäure von höherem Druck behandelt.

Aus den nach diesen drei Methoden erhaltenen Reactionsproducten werden durch verdünnte Salzsäure die freien Carbonsäuren gewonnen. Man kann dieselben reinigen durch Umlösen mit Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure. Die reinen Carbonsäuren sind fast unlöslich im Wasser, farblos und geruchlos. Ihre Alkalisalze sind im Wasser ziemlich leicht löslich.

Die Säure von 1-8-Dioxynaphtalin schmilzt unter Aufschäumen bei 170 bis 173°, die Säure aus Dioxynaphtalin von Croceïnsäure bei 190 bis 195°.

Beide Säuren sind starke Antiseptica und geben neue Azofarbstoffe.

Patentanspruch: Unter Benutzung der durch die Patente Nr. 31240 und 38052 geschützten Verfahren zur Darstellung von Carbonaphtolsäuren; die Darstellung von Dioxynaphtalincarbonsäuren aus den Monoalkali- oder Erdalkalisalzen von 1-8-Dioxynaphtalin und Dioxynaphtalin aus Croceïnsäure;

a) durch Sättigung genannter Salze in der Kälte bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit Kohlensäure und nachfolgende Erhitzung der Salze im geschlossenen Gefäss bis über 100°, am besten 110° oder

b) durch Leitung eines Kohlensäurestromes von annäherndem Atmosphärendruck bei 120 bis 200° über oder durch die betreffenden Salze, oder

c) durch Behandlung der betreffenden Salze im geschlossenen Gefäss bei 100 bis 200° (am besten 140°) mit Kohlensäure von höherem Druck.

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Verzeichniss der deutschen Reichspatente.

Nr. Seite

3229, erloschen Mai 1893 . . . 87
14612, „ März 1895 . . . 89
20397, „ März 1896 . . . 92
20760, „ März 1896 . . . 93
22038, „ Juni 1897 . . . 95
22547, „ Juli 1897 . . . 97
26308, „ September 1886 . 99
26231, „ März 1896 . . . 101
26673, „ März 1896 . . . 103
26938, „ Mai 1887 . . . 105
27346, übertr. auf Badische Anilin- u. Sodafabrik 106
27378, erloschen Mai 1893, übertr. auf Actiengesellschaft f. Anilinfabrik., Berlin . . 110
29084, erloschen Juli 1892 . . . 112
30077, „ März 1896 . . . 116
31240, übertr. auf Dr. F. v. Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden 677
32271, erloschen Juli 1892 . . . 118
32276, „ Juli 1892 . . . 120
32964, „ September 1890 . 121
33857, „ November 1886 . 123
33916, „ August 1891 . . 125
35019, „ Mai 1887 . . . 126
36491 127
38052 678
38281, übertr. auf Badische Anilin- u. Sodafabrik 129
38424, erloschen August 1892 . . . 130
39925 132
40893, erloschen April 1896 . . . 134
41505 136
41506 137
41934, übertr. auf Badische Anilin- u. Sodafabrik 139
41957, erloschen December 1895 . 142
42112 147
42261 148
42272 148

Nr. Seite

42273 149
42874, erloschen November 1889 . 150
43740 151
44070 152
44248, erloschen Mai 1891 . . . 153
44249, „ Mai 1891 . . . 154
45221 155
45229 504
45549, erloschen Februar 1889 . 156
45776 158
45788, erloschen Februar 1889 . 160
45940, „ September 1892 . 162
46307 163
47816, erloschen April 1893 . . . 164
48053, „ März 1891 . . . 506
49448 165
49857, erloschen Mai 1895 . . . 166
50077, „ Juni 1893 . . . 168
50142, „ April 1893 . . . 171
50341 172, 681
50411, erloschen Juni 1890 . . . 495
50506, „ August 1897 . . 173
50613, „ Juni 1893 . . . 174
51715, „ Mai 1893 . . . 175
52724, „ Januar 1891 . . 177
53023 180
53076, erloschen November 1893 . 182
53343, „ November 1890 . 184
53649, „ März 1892 . . . 185
53934 187
55094, erloschen August 1895 . . 188
55404 190
55414, erloschen September 1891 . 679
56058, übertr. auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning 192
56328, erloschen Mai 1891 . . . 193
56563 193
57023, erloschen November 1896, übertr. auf Badische Anilin- u. Sodafabrik . . . 197

Nr.	Seite
57114, erloschen Mai 1895	626
57370, „ März 1892	198
57491, „ November 1892	200
57525	202
57910	500
57942, erloschen Februar 1893	206
58227, „ Januar 1893	207
58614	212
60103, erloschen Juli 1894	214
61174	214
61730, erloschen Januar 1894, übertr. auf Farbenfabrik vorm. Friedrich Bayer & Co.	216
62289	218
62634, erloschen November 1894	221
62964	223
63956	225
64859, erloschen October 1893	226
64979, „ August 1894	228
65997	229
66354, erloschen April 1895	231
67000	233
67017	235
67062	236
67563	237
67829	246
68232, erloschen December 1895	249
68564, „ März 1896	252
68721	253
69190	255
69357	255
69458	257
69518	258
69555	259
69722	262
69740	264
69963	266
70019	267
70285, erloschen September 1893	269
70296, „ October 1896	270
70349	274
70780	276
70857	278
70867	280
70890	282
71158	283
71168	284
71314	288
71494	289
71495	290
71836	291
72222	286
72336	292
72584	293
72665	294
72833	296
73048	298
73076	299
73128	300
73276	301
73378, erloschen Juni 1895	303
73381, „ Juni 1897	306
73502, „ Juli 1897	307
73607	308
73741	309
74177	314
74209	581
74644	316
74688, übertr. auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning	316
74744	323
74782	325
74879	328
75044	329
75055	329
75066	332
75084, übertr. auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning	332
75097	336
75142	338
75153	339
75296	341
75317	343
75319	344
75432	347
75710	348
75755	352
75962, erloschen Juli 1895	353
76230	353
76396	354
76414	355
76438, erloschen December 1896	356
76595	357
77118	358
77157	359
77285	360
77446	361
77522	363
77596	364
77703	367
77866	370
77937	372
77996	373
77998, erloschen April 1896	374
78317	376

Nr.	Seite
78569	377
78603	381
78604	382
78854	385
79014	384
79028	388
79054	390
79055	394
79132	395
79243, erloschen Juni 1897	396
79566	399
79577, erloschen Juli 1897	402
80315	406
80417	407
80464	407
80667	409
80668	411
80741	414
80853	416
80878	421
80888	423
80889	426
81241	428
81282	429
81333, übertr. auf Kalle & Co.	430
81484	431
81762, erloschen December 1895	433
81938	439
82422	441
82563	442
82676	444
82900	448
83146	451
83965	451
84139	453
84140	452
84379	457
84597	459
84653	460
84951	462
84952	463
85058	466
85241	468
86070	472
86448	472
87429	605
88434	480
88843	477
89242	475
89539	478
89061	481
90096	607
90274	665
90596	613
90849	554
90878	608
90905	610
90906	611
91000	661
92995	671

Patentanmeldungen [1]).

Nr.	Seite
A. 3676	654
3686	659
3767	621
3918	650
4028	640
B. 4197	563
4199	580
9514	504
9548	504
14154	628
16142	644, 650
C. 2883	595
3063	633
C. 3311	534
3939	537
4019	669
4197	572
4375	567
4479	534, 621
5020	625
5069	567
5940	666
E. 2619	503
F. 4153	631, 652
4154	632, 654
4723	646

[1]) Sämmtlich versagt oder zurückgezogen bis auf K. 11104.

Nr.	Seite	Nr.	Seite
F. 6311	640	F. 7595	650
6550	539	7978	604
6991	586	8070	604
7001	540, 622	8154	605
7003	553	8626	644, 648
7004	510, 644	H. 7291	532
7006	570	K. 5732	547
7016	539	11104	510, 540
7019	658	11397	569
7036	552	12732	621
7112	642	L. 3205	548
7224	511	4327	565
7243	658	O. 1430	622, 651
7335	631, 634	1432	649
7372	627	1921	485
7509	642	S. 4814	14

SACHREGISTER.

Aethyl-β-naphtylamin 542.
Alkylamidonaphtolsulfosäuren 663.
Alkyl-β-naphtylaminsulfosäuren 663.
Amidodioxynaphtalinsulfosäuren 660.
Amidonaphtoësäuren 670—673.
Amidonaphtoldisulfosäure B 648.
— D 648.
— H 648.
— K 649.
— L 648.
— S 648.
Amidonaphtolmonosulfosäure B 632.
γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (G) 633.
Amidonaphtolmonosulfosäure H 647.
— R 652.
Amidonaphtonitrile 672.
1-2-(2-1-) Amidooxynaphtalinderivate 595—600.
1-3-(3-1-) Amidooxynaphtalinderivate 604—605.
1-4-Amidooxynaphtalinderivate 612.
1-5-Amidooxynaphtalinderivate 620—621.
1-6-(6-1-) Amidooxynaphtalinderivate 623—628.
1-7-(7-1-) Amidooxynaphtalinderivate 629—634.
1-8-Amidooxynaphtalinderivate 646—650.
2-3-Amidooxynaphtalinderivate 652—653.
2-7-Amidooxynaphtalinderivate 656—658.
Antinonnin 31.
Aurantia 55.
Aurotin 32.

Benzyl-α-naphtylamin 521.
Brillantgelb 46.
α-Bromnaphtalin, Nitrirung 39.
Bromnitrosalicylsäure 18.
Bromnitrosulfosalicylsäure 21.

Chlordinitrobenzol, Einwirkung auf Sulfanilsäure 60.
α-Chlornaphtalin, Darstellung 485.
Chlornaphtoldisulfosäuren 669.
Chlortetranitronaphtalin, Einwirkung auf Sulfanilsäure etc. 59.
Citronin 40.
Cocceïn 56.
Croceïngelb 49.
Croceïnscharlach 51.

1-2-Diamidonaphtalinderivate 596—600.
1-3-Diamidonaphtalinderivate 601—605.
1-4-Diamidonaphtalinderivate 615—617.
1-5-Diamidonaphtalinderivate 620—622.
1-6-Diamidonaphtalinderivate 628.
1-7-Diamidonaphtalinderivate 631.
1-8-Diamidonaphtalinderivate 650—651.
2-3-Diamidonaphtalinderivate 652—653.
2-6-Diamidonaphtalinderivate 655.
2-7-Diamidonaphtalinderivate 656—658.
Diamidooxynaphtalinsulfosäuren 660.
Dibromnitrosalicylsäure 22.
Dimethylamidonaphtol 662.
Dimethylamidonaphtolsulfosäure 661.
Dimethyl-α-naphtylamin, Darstellung 521.
Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäuren 662.
β-Dinaphtol 572.
β-Dinaphtylamin (α-α, β-β u. α-β), Darstellung 92.
Dinaphtyläther, Ueberführung in β-Naphtolsulfosäuren 105.
Dinitronaphtalin 487.
Dinitronaphtalinsulfosäuren 519.
Dinitro-α-naphtol 36.
Dinitro-α-naphtol-7-monosulfosäure (Naphtolgelb S) 41.
2-4-Dinitro-α-naphtol-8-monosulfosäure 46.
Dinitro-β-naphtol-8-monosulfosäure 49.
Dinitro-o-kresol 31.
Dinitrophenolphtaleïn 32.
Dinitrophenolsulfosäure 12.
Dinitrosoresorcin 64; Reduction 66.
Dioxydinaphtylmethan, Einwirkung von Anilin 352.
1-8-Dioxynaphtalin, Einwirkung von salpetriger Säure 75.

2-6-Dioxynaphtalin, Einwirkung von salpetriger Säure 77.
2-7-Dioxynaphtalin, Einwirkung von salpetriger Säure 74.
2-8-Dioxynaphtalin, Einwirkung von salpetriger Säure 77.
1-2-Dioxynaphtalinderivate 593—597.
1-3-Dioxynaphtalinderivate 600—603.
1-4-Dioxynaphtalinderivate 612.
1-5-Dioxynaphtalinderivate 618—620.
1-6-Dioxynaphtalinderivate 623—625.
1-7-Dioxynaphtalinderivate 629—632.
1-8-Dioxynaphtalinderivate 640—645.
2-3-Dioxynaphtalinderivate 652—653.
2-6-Dioxynaphtalinderivate 654—655.
2-7-Dioxynaphtalinderivate 656—657.
Dioxynaphtoësäuren 676.
Dioxynaphtoësulfosäuren 676.
γ-Diphenol, Nitrirung 35.
Diphenyldiamidodinaphtylmethan 352.
2-7-Diphenyldiamidonaphtalin 665.
1-3-Diphenyldiamidonaphtalin 676.

Echtgrün 65.
Echurin 16.
Essaein 66.

Flavaurin 14.
Flavin, Nitrirung 17.
Formaldehyd, Einwirkung auf γ-Amidonaphtolsulfosäure 480, auf α-Naphtylaminsulfosäure 457.

Gambin 71 u. 73.
Granatbraun 31.

Heliochrysin 38.
Hexanitrodiphenylamin 55.

Indophan 37.
Isopurpursäure 31.

Kaisergelb 55.

Manchestergelb 36.
Martiusgelb 36.
Metakresol, Darstellung aus Naphtalinderivaten 431.
Methyl-β-naphtylamin, Darstellung aus β-Naphtol 91.
Methylenamidonaphtolsulfosäure 663.

Naphtacetin 612.
Naphtacetol 613.
Naphtalidinsulfosäure 531.
Naphtalin, Chlorirung 485; Nitrirung 486; Sulfurirung 489.
Naphtalindisulfosäuren 499—509.
Naphtalingelb 36.
Naphtalinmonosulfosäuren 493—498.
Naphtalinsulfosäuren, Bildungsbedingungen und Darstellung 489—493.
Naphtalintetrasulfosäuren 510.
Naphtalintrisulfosäuren 509.
Naphthionsäure 528.
α-Naphtochinon 612.
β-Naphtochinon 593.
α-Naphtoësäure 670.
β-Naphtoësäure 670.
Naphtoësulfosäuren 670.
α-Naphtol 555.
β-Naphtol 571.
Naphtoläther, Nitrirung 595; Darstellung 572.
Naphtoläthersulfosäure 574.
β-Naphtolcarbonat 572.
α-Naphtoldisulfosäuren 566—569.
— δ (S) 568.
— ε 567.
β-Naphtoldisulfosäuren 580—585.
β-Naphtoldisulfosäure C 585.
— δ (F) 583.
— G (γ) 583.
— R 580.
Naphtolgelb 40.
Naphtolgrün 82.
α-Naphtolmonosulfosäuren 563—565.
β-Naphtolmonosulfosäuren 576—580.
α-Naphtolsulfosäuren, Bildungsweisen, Eigenschaften u. Verwendung 556; tabellarische Zusammenstellung 561, 562.
β-Naphtolsulfosäuren, Bildungsweisen, Eigenschaften u. Verwendung 572; tabellarische Zusammenstellung 575.
β-Naphtoltetrasulfosäuren 586.
α-Naphtoltrisulfosäuren 569.
β-Naphtoltrisulfosäuren 585.
Naphtoresorcin 600.
β-Naphtoxylessigsäure 572.
α-Naphtylamin, Darstellung 519; Einwirkung von Schwefelsäure 524.
β-Naphtylamin, Darstellung 541; Einwirkung von Schwefelsäure 543.
α-Naphtylamindisulfosäure 534.
β-Naphtylamindisulfosäure 549.
α-Naphtylaminmonosulfosäuren 528.
β-Naphtylaminmonosulfosäuren 544.
β-Naphtylaminsulfosäuren, Bildungsbedingungen u. Eigenschaften 543—549; tabellarische Zusammenstellung 545, 546.
α-Naphtylsulfaminsäuren, Bildungsbedingungen u. Eigenschaften 521; tabellarische Zusammenstellung 526, 527.
β-Naphtylamintetrasulfosäure 543.
α-Naphtylamintrisulfosäuren 538—540.
β-Naphtylamintrisulfosäuren 552.
α-Naphtyloxaminsäure 521.
Naphtylpurpursäure 37.
Naphtylschwefelsäure 576.
α-Naphtylsulfaminsäure 521.
β-Naphtylsulfaminsäure 542.
Nigrotinsäure 676.

Nitrodiphenylaminfarbstoffe 55.
Nitrofarbstoffe 1.
α-Nitronaphtalin, Darstellung 486.
Nitronaphtalinfarbstoffe 36.
Nitronaphtalinsulfosäuren 511—519.
Nitronaphtoësäuren 670.
α-Nitronaphtoläther 595.
Nitronaphtylamine 667—668.
Nitronaphtylaminsulfosäuren 54, 668—669.
Nitrophenolsulfosäure 13.
Nitroso-1-8-dioxynaphtalin 75.
Nitroso-2-6-dioxynaphtalin 77, 79.
Nitroso-2-7-dioxynaphtalin 74.
Nitroso-2-8-dioxynaphtalin 77.
Nitrosofarbstoffe 60.
Nitrosonaphtole, Darstellung 72, 674; Einwirkung von Bisulfit 72.
Nitrosonaphtolsulfosäure 80.
Nitrosophenole, Darstellung 62.
Nitrososalicylsäure 67.
Nitrosulfosalicylsäure 20.

Oxynaphtoësäuren 673—675.
Oxynaphtoësulfosäuren 674—675.

Palatinorange 35.
Phenizin 14.
Phenol, Ueberführung in Pikrinsäure 3; Einwirkung von salpetriger Säure 68.
Phenolphtaleïn, Nitrirung 32.
Phenolsulfosäure, Ueberführung in Pikrinsäure 3.
Phenoltrisulfosäure 8.
Phenylamidonaphtole 665.
Phenylamidonaphtolsulfosäuren 666.
Phenylbraun 14.
Phenyl-α-naphtylamin 521.
Phenyl-β-naphtylamin 542.
Phenylnaphtylaminsulfosäuren 665.
Pikraminsäure 31.
Pikrinsäure, Darstellung 2, 8—14; Eigenschaften 5; Prüfung auf Verunreinigungen 7.
Pikrylchlorid, Einwirkung auf Sulfanilsäure etc. 59.

Resorcin, Einwirkung von salpetriger Säure 64.
Resorcinmonosulfosäure, Einwirkung von salpetriger Säure 69.
Rotheïn 14.

Safrangelb 36.
Safransurrogat 31.
Salicylgelb 17.
Salicylorange 19.
Salicylsäure, Einwirkung von salpetriger Säure 67.
Solidgrün 65.
Sulfaminbraun 72.
Sulfosalicylsäure, Nitrirung 19, 25; Ueberführung in Azofarbstoffe 24.

Tetranitrobromnaphtalin 39.
Tetranitro-γ-diphenol 35.
Tetranitrodiphenylamin 56.
Tetranitronaphtalin 488.
Tetranitro-α-naphtol 38.
Tetranitrophenolphtaleïn 32.
Thionaphtolsulfosäure 574.
o-Toluylsäure, Darstellung aus Naphtalinderivaten 388.
Tolyl α-naphtylamin 521.
Tolyl-β-naphtylamin 542.
Triamidonaphtaline 660.
Trinitrodiphenylamin 58.
Trinitrokresol 11.
Trioxynaphtalinsulfosäuren 660.

Victoriagelb 31

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Anleitung zum Experimentiren
bei Vorlesungen über anorganische Chemie.

Zum Gebrauch an Universitäten und technischen Hochschulen, sowie beim Unterricht an höheren Lehranstalten von

Dr. Karl Heumann,

Professor am eidgenössischen Polytechnicum zu Zürich.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 322 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 16 *M.*, in Halbfranz geb. 18 *M.* 75 *Pf*

Die Theerfarbstoffe.

Begonnen von

Dr. **P. A. Bolley** und Dr. **Emil Kopp,**

weiland Professoren am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich.

Fortgesetzt unter Mitwirkung von

Dr. **R. Gnehm,**

Professor am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich

von Dr. **Richard Meyer,**

Professor an der Herzoglichen technischen Hochschule in Braunschweig.

Drei Theile. Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh. I. Theil 10 *M.*, II. Theil 15 *M.*, III. Theil 15 *M.*

(Zugleich als fünften Bandes erste Gruppe von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie.)

Handbuch der Soda-Industrie
und ihrer Nebenzweige.

Von **Dr. Georg Lunge,**

Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich.

Zweite vollkommen umgearbeitete Auflage.

Erster Band. **Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation.** Mit 396 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 30 *M.*

Zweiter Band. **Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren.** Mit 300 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 30 *M.*

Dritter Band. **Ammoniaksoda. Verschiedene Sodaverfahren. Chlor. Elektrolyse. Nachträge zu den ersten Bänden.** Mit 234 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 26 *M.*

(Zugleich als 7. bis 9. Lieferung von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie. Neue Folge.)

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe von

Dr. Gustav Schultz.

Zweite vollständig umgearbeitete Auflage.

Erster Band. **Die Rohmaterialien.** Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 26 *M.*

Zweiter Band. **Die Farbstoffe.** Mit eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 43 *M.*

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Muspratt's
Theoretische, praktische und analytische
Chemie
in Anwendung auf Künste und Gewerbe.

Encyklopädisches Handbuch der Technischen Chemie

begonnen von

F. Stohmann und **Bruno Kerl.**

Vierte Auflage

unter Mitwirkung von

E. Beckmann, R. Biedermann, E. v. Cochenhausen, E. Drechsel, H. Drehschmidt, C. Engler, A. Frank, C. Friedheim, O. Guttmann, C. Häussermann, Fr. Kolbeek, G. Kraemer, G. Lunge, H. Meidinger, E. v. Meyer, F. Pampe, F. Soxhlet, A. Stohmann, H. W. Vogel, Cl. Winkler und anderen Gelehrten und Fachmännern herausgegeben von

H. Bunte.

Zu beziehen in Lieferungen à 1 *M.* 20 *ℌ* oder in Bänden, soweit dieselben erschienen sind, wie folgt:

Erster Band. Preis geh. 38 *M.* 40 *ℌ*, geb. 41 *M.* — **Zweiter Band.** Preis geh. 37 *M.* 20 *ℌ*, geb. 39 *M.* 80 *ℌ*. — **Dritter Band.** Preis geh. 37 *M.* 20 *ℌ*, geb. 39 *M.* 80 *ℌ*. — **Vierter Band.** Preis geh. 43 *M.* 20 *ℌ*, geb. 45 *M.* 80 *ℌ*. — **Fünfter Band.** Preis geh. 40 *M.* 80 *ℌ*, geb. 43 *M.* 40 *ℌ*.

Sechster Band (im Erscheinen). Lieferung 1 und folgende à 1 *M.* 20 *ℌ*.

Einbanddecken in Halbfranz, Deckel mit Leinen bezogen zu Band I bis V. Preis à 1 *M.* 40 *ℌ*

Chemisch-technische Analyse.

Handbuch der analytischen Untersuchungen

zur

Beaufsichtigung des chemischen Grossbetriebes und zum Unterrichte.

Unter Mitwirkung von

L. Aubry, E. Borgmann, C. Deite, H. Drehschmidt, C. Engler, C. Heintzel, Chr. Heinzerling, A. Jena, G. Kraemer, A. Ledebur, M. Liebig, C. J. Lintner, S. Marasse, F. Muck, M. Müller, E. Noelting, W. Olschewsky, B. Rathke, O. Reinke, A. Schertel, H. Schwarz, C. Stünkel, P. Wagner, E. Weingärtner, A. Weinhold,

herausgegeben von

Dr. Julius Post,

Professor an der technischen Hochschule zu Hannover.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh.

Complet in 2 Bänden. Preis geh. 44 *M.*, geb. in Halbfranz 49 *M.*

Die Thiophengruppe

von **Dr. Victor Meyer,**

ordentl. Professor der Chemie und Director des Universitätslaboratoriums zu Göttingen.

gr. 8. geh. Preis 11 *M.*

Messerer,